

# **GRAFEN OKSİT VE POLİMER ESESİ NANOKOMPOZİT MEMBRANLARIN NEFES FİĞÜRÜ YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMESİ**

**Program Kodu: 3501**

**Proje No: 115M635**

Proje Yürütücüsü:

**Yrd. Doç. Dr. Erhan Bat**

Araştırmacı:

Doç. Dr. P. Zeynep Çulfaz-Emecen

Danışman:

Prof. Dr. Halil Kalıpçılar

Bursiyerler:

Ayşe Elif Kıratlı

Sevil Demirci

Hatice Özyetiş

## Önsöz

Ayırma süreçleri endüstriyel uygulamalarda, biyolojik süreçlerde ve doğanın korunması gibi birçok farklı alanda kullanılır. Membranlarla ayırma özellikle enerji verimliliği açısından çok avantajlı bir yöntemdir. Bu yüzden dayanaklı malzemelerle ve daha ucuz üretim yöntemleri ile ayırma sürecine yönelik membran eldesi üzerinde durulması gereken önemli bir konudur. Bu çalışmada nanokompozit yapıda polisülfon ve grafen oksit içeren gözenekli membranlar nefes figürü yöntemi kullanılarak düşük maliyetli bir biçimde üretilmiştir. İlk aşamada grafen oksit sentezi başarıldıktan sonra iki farklı yöntemle modifiye edilen grafen oksit kullanılarak polisülfon esaslı membranlar nefes figürü tekniği ile üretilmiştir. Membranların yüzey morfolojileri ve ayırmaya yönelik performansları incelenmiştir. Proje 26 ay süresince Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde yürütülmüş ve TÜBİTAK-ARDEB MAG tarafından desteklenmiştir.

## İçindekiler

|  |     |
|--|-----|
| Şekil Listesi .....  | iii |
| Tablo Listesi .....  | vi  |
| Özet .....   | vii |
| Abstract .....   | ix  |
| 1. Giriş.....  | 1   |
| 2. Literatür Özeti.....  | 4   |
| 3. Gereç ve Yöntem .....   | 14  |
| 3.1 Deneysel Yöntem .....  | 14  |
| 3.1.1 Nanografen Oksit Sentezi.....  | 14  |
| 3.1.2 Grafen Oksit Modifikasyonları .....  | 15  |
| 3.1.3 Nefes Figürü Yöntemi ile Membranların Elde Edilmesi .....  | 18  |
| 3.1.4 Elde Edilen Membranların Geçirgenlik Performanslarının Ölçülmesi.....  | 20  |
| 3.2 Karakterizasyon Yöntemleri.....  | 22  |
| 4. Bulgular ve Tartışma .....  | 24  |
| 4.1. İş Paketi 1: Nanografen Oksit Sentezi ve Karakterizasyonu .....   | 24  |
| 4.2. İş Paketi 2: Grafen Oksitin Kompleks Oluşturma Yolu ile Organik Çözücülerde Çözünmesinin Sağlanması .....             | 34  |
| 4.3. İş Paketi 3: Polimer Aşılınmış Grafen Oksit Elde Edilmesi.....  | 37  |
| 4.4. İş Paketi 4: Nefes Figürü Yöntemi ile Nanokompozit Gaz Ayırma Membranlarının Üretimi .....                            | 43  |
| 4.5. İş Paketi 5: Nefes Figürü Yöntemi ile Nanokompozit Mikroelek Üretimi .....  | 50  |
| 4.6. İş Paketi 6: Gaz Ayırma Membranların Tek Gaz Geçirgenlikleri ve Gaz Sorpsiyon Kapasitelerinin Ölçülmesi.....          | 57  |
| 4.7. İş Paketi 7: Mikroeleklerin Geçirgenlik ve Kirlenme Özelliklerinin Belirlenmesi ve Mikrofiltrasyon Uygulamaları ..... | 58  |
| 5. Sonuç.....  | 62  |
| 6. Öneriler .....  | 63  |
| 7. Teşekkür .....  | 64  |
| 8. Kaynaklar .....   | 65  |

## Şekil Listesi

|   |    |
|---|----|
| Şekil 1. Üretilmesi planlanan gaz ayırma membranlarının (sol) ve mikroeleklerin (sağ) temsili gösterimi.....  | 1  |
| Şekil 2. Nefes figürü yöntemi ile gözenekli polimer üretiminin temsili gösterimi (5 nolu referanstan yeniden üretilmiştir) .....  | 5  |
| Şekil 3. Gözenek geometrisine buhar türünün (sol: su, metanol, etanol) ve polimer işlevsel gruplarının etkisi (sağ, hidrofobik, hidrofilik, çok hidrofobik). ....                   | 6  |
| Şekil 4. [33] no.lu çalışmada elde edilen farklı membran yapıları.....  | 10 |
| Şekil 5. Buz substrat kullanılarak elde edilen mikroelek ve yüzey görüntüsü[35] .....   | 11 |
| Şekil 6. Bilindik Nefes Figürü yönteminden uyarlanmış baştan uca açık gözenek eldesi[35] .....  | 12 |
| Şekil 7. [36] no.lu referansta elde edilen mikroelege ait SEM görüntüleri.....  | 12 |
| Şekil 8. [37] nolu referansta elde edilen polisülfon mikrofiltasyon membranına ait yüzey (A) ve kesit alanı (A1) görüntüleri.....   | 13 |
| Şekil 9. [26] nolu referansta elde edilen polisülfon mikroelege ait yüzey görüntüleri .....   | 13 |
| Şekil 10. Tour yöntemi ile GO sentezi ve sonrasında uygulanan ultrasonikasyon/santrifüj işlemleri ile nano-GO eldesi.....   | 15 |
| Şekil 11. GO/DODA Kompleks Üretimi .....  | 16 |
| Şekil 12. Nano-GO üzerine ATRP yöntemi ile p(PEGMA) aşılması .....  | 18 |
| Şekil 13. Membran elde etmek amacı ile kurulan Nefes Figürü deney düzeneği.....   | 19 |
| Şekil 14. Membran gaz geçirgenlik test düzeneği .....   | 21 |
| Şekil 15. Modül giriş ve çıkış basınç ölçümü.....   | 21 |
| Şekil 16. (a) Mikrofiltasyon test ünitesi, (b) kapalı sonlu karıştırmalı hücre, (c) membran modülü .....  | 22 |
| Şekil 17. Elde edilen GO'ya ve nano-GO'ya ait boyut histogramları.....  | 24 |
| Şekil 18. Sentez sonrası elde edilen ilk GO (a) ve sonikasyon sonrası elde edilen nano-GO (b) örneklerine ait SEM görüntüleri. Magnifikasyon değerleri: (a) 20000x; (b) 50000x..... | 25 |
| Şekil 19. Elde edilen nanografen oksit levhalarının yükseklik profilleri .....  | 26 |
| Şekil 20. Elde edilen nano-GO levhalarının yükseklik profilleri.....  | 27 |
| Şekil 21. Grafit ve elde edilen nano-GO'ya ATR-FTIR spektrumu.....  | 28 |
| Şekil 22. Grafit ve elde edilen nano-GO'ya ait Raman spektrumu.....   | 29 |
| Şekil 23. Grafit ve elde edilen nano-GO'ya ait X Işını Fotoelektron spektrumu .....   | 30 |
| Şekil 24. Grafit ve nano-GO'ya ait C1s ve O1s piklerinin dekonvülyasyon spektrumları .....  | 30 |
| Şekil 25. Grafit ve elde edilen nano-GO'nun XRD spektrumu .....   | 32 |
| Şekil 26. Elde edilen nano-GO'nun UV/Vis spektrumu.....   | 33 |
| Şekil 27. Grafitin ve elde edilen nano-GO'nun TGA termogramı .....  | 33 |

|  |    |
|--|----|
| Şekil 28. (a) GO/DODA-kloroform çözeltisi ve (b) GO-kloroform çözeltisi .....  | 34 |
| Şekil 29. Elde edilen nano-GO ve GO/DODA kompleksinin ATR-FTIR spektrumu .....   | 35 |
| Şekil 30. Elde edilen nano-GO ve GO/DODA kompleksinin TGA termogramı .....   | 35 |
| Şekil 31. Elde edilen nano-GO ve GO/DODA kompleksinin XRD spektrumu .....  | 36 |
| Şekil 32. (a) nano-GO (b) GO-Br, (c) poli(PEGMA) aşılantısı GO örneklerine ait fotoğraflar ve (d) GO-kloroform (sol taraf) karışımının GO yüzeyine p(PEGMA) aşılantısı ile stabil bir çözelti elde edilmesi(sağ taraf).....  | 37 |
| Şekil 33. Elde edilen GO, GO-Br ve GO-p(PEGMA) ürünlerine ait FTIR spektrumları .....  | 38 |
| Şekil 34. Elde edilen nano-GO, GO-Br ve GO-p(PEGMA) ürünlerine ait XPS spektrumları ..   | 39 |
| Şekil 35. Elde edilen nano-GO, GO-Br ve GO-p(PEGMA) örneklerinin TGA termogramları..   | 40 |
| Şekil 36. ATRP sonrası elde edilen PEGMA ve p(PEGMA) karışımının <sup>1</sup> H-NMR spektrumu  | 41 |
| Şekil 37. Elde edilen saf p(PEGMA) örneğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....  | 42 |
| Şekil 38. p(PEGMA)'ya ait GPC sonuçları .....  | 43 |
| Şekil 39. SD1 örneğine ait yüzey görüntüleri. 10 mg/ml Polisülfon/Kloroform; Nemli Hava: 0.1 L/dk; Substrat: Cam, Süre:180 saniye. ((a) 1300x ve (b) 5000x magnifikasyon) .....  | 44 |
| Şekil 40. SD2 örneğine ait yüzey görüntüleri. 10 mg/ml Polisülfon/Diklorometan; 0.5 mg/ml GO-DODA/Kloroform; Nemli Hava: 0.1 L/dk; Substrat: Cam, Süre:180 saniye. ((a) 1000x ve (b) 4000x magnifikasyon) .....              | 44 |
| Şekil 41. (a) %0.2, (b) %0.1, (c) %0.05, (d) %0.03, (e) %0.01 GO/DODA-PSF-Kloroform çözeltilerinden elde edilen gözenek yapıları (magnifikasyon:50x) .....   | 45 |
| Şekil 42. HÖ6 örneğine ait polimer filmin mikroskopik yüzey görüntüleri.....   | 46 |
| Şekil 43. HÖ6 örneğine ait polimer filmin mikroskopik SEM görüntüleri .....  | 46 |
| Şekil 44 1000 µL dökme hacminde nemli hava 0.8 L/min ve kuru hava 0.2 L/min gönderilerek elde edilen mikroskop görüntüleri (HÖ7).....  | 47 |
| Şekil 45. 1000 µL dökme hacminde nemli hava 0.7 L/min ve kuru hava 0.3 L/min gönderilerek elde edilen mikroskop görüntüleri (HÖ8).....   | 48 |
| Şekil 46. 1000 µL dökme hacminde nemli hava 0.6 L/min ve kuru hava 0.4 L/min gönderilerek elde edilen mikroskop görüntüleri (HÖ9).....   | 49 |
| Şekil 47. (a) 20 mg/ml (EK1) (b) 40 mg/ml (EK2 ) ve (c) 60 mg/ml (EK3) PSF-kloroform çözeltilerine ait elde edilen yüzeylerin mikroskopik görüntüleri. RH: 70-75%, LPM: 0.1, V: 200 µl, t: 200 s. (50x magnifikasyon). ..... | 50 |
| Şekil 48. (a) EK4 ve (b) EK5 örneklerinin yüzeylerine ait mikroskopik görüntüler. RH: 70-75%, LPM: 0.1, V: 200 µl, t: 200 s. (20x ve 100x magnifikasyon). .....  | 51 |
| Şekil 49. Gönderilen nemli hava hızının (LPM) yüzey özelliklerine etkisi .....   | 51 |
| Şekil 50. Bağlı nem oranının (%RH) gözenek boyutuna etkisi: (a) 2-2.5 µm; RH=70-75% (EK4), (b) 4-4.5 µm; RH=80-85% (EK7), ve (c) 6-6.5 µm; RH=90-95% (EK8). .....  | 52 |

|   |    |
|---|----|
| Şekil 51. EK10 örneğine ait SEM görüntüleri. Substrat: PVA kaplı cam.....   | 53 |
| Şekil 52. EK11 örneğine ait SEM görüntüleri. Substrat: Dekstran kaplı cam.....  | 54 |
| Şekil 53. EK12 örneğine ait SEM görüntüleri. Substrat: su .....   | 55 |
| Şekil 54. EK13 örneğine ait SEM görüntüleri. Substrat: Dekstran; çözelti hacimce eşit oranlarda kloroform ve 1,2-dikloroetan içermektedir. .... | 56 |
| Şekil 55. Farklı maya derişimlerine karşılık ölçülen absorbans değerleri ile elde edilen kalibrasyon grafiğı .....                              | 58 |
| Şekil 56. Hazırlanan maya-su çözeltisi ve EK13 membranı kullanılarak elde edilen süzöntü örneğine ait fotoğraflar.....                          | 61 |

## Tablo Listesi

|   |    |
|---|----|
| Tablo 1. Nefes Figürü yöntemi ile nanokompozit gaz ayırma membranlarının üretiminde incelenen parametreler..... | 19 |
| Tablo 2. Nefes Figürü yöntemi ile nanokompozit mikroeletk üretiminde incelenen parametreler .....               | 20 |
| Tablo 3. Grafen oksit FTIR karakteristik pik değerleri .....  | 28 |
| Tablo 4. XPS sonucuna göre hesaplanan grafit ve nano-GO için atomik yüzde değerleri.....                        | 29 |
| Tablo 5. Literatürdeki fonksiyonel grupların bağlanma enerji değerleri.....                                     | 31 |
| Tablo 6. Grafit ve grafen oksit ve GO/DODA için atomik yüzde değerleri.....                                     | 36 |
| Tablo 7. Elde edilen GO, GO-Br e GO-p(PEGMA) ürünlerinin yüzde kütlece atomik ağırlıkları .....                 | 39 |
| Tablo 8. GO, GO-Br and GO-poly(PEGMA) için TGA sonuçları.....   | 40 |
| Tablo 9. Gözeneksiz PSF membran için hesaplanan tek gaz geçirgenliği sonuçları .....                            | 57 |
| Tablo 10. EK12 için saf su geçirgenlik ölçümleri .....  | 58 |
| Tablo 11. EK13 için saf su geçirgenlik ölçümleri .....  | 59 |
| Tablo 12. EK12 için maya filtrasyon ölçümleri .....   | 59 |
| Tablo 13. EK13 için maya filtrasyon ölçümleri .....   | 59 |
| Tablo 14. EK12 ve EK13 membranları için ölçülen ve hesaplanan su geçirgenlik değerleri ..                       | 60 |
| Tablo 15. EK12 ve EK13 membranları için maya geçirgenlik ve yüzde reddetme değerleri ..                         | 60 |

## Özet

Gözenekli polimerler son yıllarda gaz depolamadan katalize, ayırma süreçlerinden biyomalzemelere kadar uzanan çok çeşitli alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Bu alanlardan biri olan ayırma süreçlerine endüstriyel üretimde, doğanın korunmasında ve hatta böbrek rahatsızlıkları gibi bir takım sağlık sorunları ile başa çıkma gibi birçok alanda ihtiyaç duyulmaktadır. Ayırma süreçleri arasında membranla ayırma enerji verimliliği ve düşük maliyeti sayesinde gittikçe yaygınlaşan bir yöntemdir. Bu projede, en kullanışlı ve düşük maliyetli gözenekli polimer elde etme yöntemlerinden biri olan nefes figürü yöntemi kullanılarak grafen oksit ve polimer esaslı nanokompozit membranların üretimi amaçlanmıştır. Nefes figürü yönteminde gözenekli polimer elde etmek için organik bir çözücünde çözünmüş polimer çözeltisi (örneğin üzerine nemli hava gönderilerek) nemli ortamda tutulmaktadır. Çözeltideki organik çözücünün buharlaşması ile yüzey sıcaklığında bir düşme gerçekleşir. Bunun sonucunda da çözelti üzerine yollanan nemli hava içerisindeki su çözelti-hava arayüzünde yoğunlaşır ve yüzeyde dinamik bir şablon görevi gören damlacıklar oluşur. Bu yoğunlaşma sonucu oluşan damlacıklar uygun süreç değişkenleri seçilmesi durumunda düzenli bir dizilim göstermekte ve organik çözücü tamamen buharlaştıktan sonra bal peteği düzeninde, altıgen dizi şeklinde gözenek yapısına sahip gözenekli polimerler elde edilebilmektedir.

Önerilen araştırmada nefes figürü tekniği kullanılarak gaz ayırmaya yönelik ve mikrofiltasyona yönelik mikroeletk yapılarında polimer-grafen oksit esaslı iki farklı nanokompozit membran üretilmesi planlanmıştır. Membran üretiminde grafen oksit kullanılması i) membranın mukavemetinin artırılması, ii) su damlacıklarının stabilizasyonu ile gözenek boyutunun kontrolü ve iii) grafen oksitin yapısının değiştirilmesi ile seçiciliğin kontrolü gibi avantajları beraberinde getirmektedir. Nefes figürü tekniği ile grafen oksit-polimer nanokompozit membranların üretimi de literatüre özgün bir katkı olma özelliği taşımaktadır. Bu membranların üretiminde yüzey alanının ençoklaştırılması ve kabuk tabakanın mümkün olduğunca inceltmesini sağlayan süreç değişkenleri incelenmiştir.

Mikroeletk yapısındaki membranlarda polietilen glikol aşılınmış grafen oksitin yüzey aktif madde olarak kullanılması ve gözenek boyutunun tekil dağılımlı olması amaçlanmıştır. Bu sayede yüksek akı, düşük kirlenme özelliği gösteren membranlar üretilmesi hedeflenmiştir. Polietilen glikol moleküllerinin hidrofilik özelliklerinden dolayı gözenek çeperinde toplanması beklendiğinden elde edilecek mikroeletklerin kirlenme direncinin yüksek olacağı öngörülmüştür. Ayrıca mikroeletk yapısında bulunacak grafen oksit sayesinde mekanik özelliklerin de olumlu yönde gelişmesi planlanmıştır. Yukarıda bahsedilen avantajlarına rağmen, nefes figürü



yöntemi ile mikroelet üretiminde polimer aşılantmış grafen oksit henüz kullanılmamıştır. Grafen oksit içeren nanokompozit yapıllı polimer mikroeletlerin “track etched” ve silikon esaslı mikroeletlere göre üstün özellikleri ve düşük maliyeti olması beklenmektedir. Elde edilen mikroeletlerin mikrofiltasyona uygunluğu model sistemlerle değeriendirilmiştir.

Her iki uygulamaya yönelik membranların üretiminde bağıllı nem oranı, hava akış hızı, polimer/grafen oksit derişimi, substrat türü gibi değışkenlerin elde edilen yapıllara etkisi incelenmiştir. Bu projede geliştirilen süreçlerin hem gaz ayırma hem de mikrofiltasyon alanlarında önemli ilerlemeler sağlamıştır ve elde edilen sonuçların yakın gelecekte ürüne yönelik çalışmalara öncül nitelikte olacağı öngörülmektedir.

## Abstract

Recently, porous polymers have found application in various fields extending from gas storage to catalysis and from separation processes to biomaterials. Being one of these fields, separation processes have been needed in industrial production, environmental protection, and in solving health problems such as kidney diseases. Among separation processes, membrane separations is gaining ever increasing use owing to their low cost and energy efficiency. In this Project, breath figure method as one of the most versatile and low cost processes for porous polymer production will be utilized to produce graphene oxide polymer nanocomposite membranes. In the breath figure method, to obtain a porous polymer, a polymer solution in an organic solvent is kept under humid atmosphere (for instance by flowing humid air onto it). The evaporation of the organic solvent in the solution lowers the surface temperature of the solution. As a result, the water molecules in humid air condense at the air-solution interface and water droplets acting as dynamic templates are formed. Under appropriate process conditions, the formed droplets assemble into a periodic pattern and polymers with hexagonal pore pattern are formed upon evaporation of the solvent.

In the proposed research breath figure method will be used to produce two different graphene oxide-polymer based nanocomposite membranes: one for gas separation and one having microsieve structure. The use of polymeric films produced by the breath figure method in gas separation will be done for the first time. In this part of the project, the skin layer that is formed between the substrate and the water droplet is expected to serve as the gas separation membrane. Pore walls are expected to serve to strengthen the membrane. The use of graphene oxide in membrane production brings the following advantages: i) to increase the strength of the membrane, ii) stabilization of water droplets and pore size control, iii) controlling the selectivity of the membrane by adjusting the graphene oxide structure. Production of graphene oxide containing nanocomposite membranes via breath figure method is a novel contribution to literature. In the production of these membranes, the determination of the process parameters that give the thinnest skin layer and the largest separation area is targeted. The suitability of obtained membranes for gas separation will be evaluated in model systems.

In microsieve structured throughpore membranes, it is targeted to obtain a monodisperse pore size distribution by using poly(ethylene glycol) grafted graphene oxide as a surfactant. In this manner, it is aimed to produce membranes with high flux and low fouling property. Due to its hydrophilic nature, poly(ethylene glycol) chains are expected to assemble at the pore surface, therefore fouling resistance of the membranes is expected to be high. In addition, the

incorporation of graphene oxide into the microsieve structure is expected to increase the strength of the membranes. Despite the advantages mentioned above, incorporation of graphene into microsieve structure in breath figure method has not yet been adopted. Such membranes are expected to be more cost effective and show higher performance compared to track etched or silicon based microsieves. The suitability of the prepared membranes for microfiltration and their fouling resistance will be studied in model systems.

In the production of both types of membranes, parameters such as relative humidity, air flow rate, polymer/graphene oxide concentration, type of substrate will be investigated. The processes to be developed in this project are anticipated to lead to significant advances in gas separation and microfiltration membranes. The obtained results are expected to be precursor to product oriented future work.

## 1. Giriş

Gözenekli polimerler son yıllarda gaz depolamadan katalize, ayırma süreçlerinden biyomalzemelere kadar uzanan çok çeşitli alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Bu alanlardan biri olan ayırma süreçlerine endüstriyel üretimde, doğanın korunmasında ve hatta böbrek rahatsızlıkları gibi bir takım sağlık sorunları ile başa çıkma gibi birçok alanda ihtiyaç duyulmaktadır. Ayırma süreçleri arasında membranla ayırma enerji verimliliği ve düşük maliyeti sayesinde gittikçe yaygınlaşan bir yöntemdir. Bu projede, en kullanışlı ve düşük maliyetli gözenekli polimer elde etme yöntemlerinden biri olan nefes figürü yöntemi kullanılarak grafen oksit ve polimer esaslı nanokompozit membranların üretimi amaçlanmıştır. Bu kapsamda nefes figürü süreç değişkenleri kontrol edilerek gaz ayırma membranları ve su arıtımına yönelik mikrofiltasyon membranları elde edilmesi amaçlanmıştır. Gaz ayırma membranları ve mikrofiltasyona yönelik membranlara ait temsili gözenek yapıları Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. Üretilmesi planlanan gaz ayırma membranlarının (sol) ve mikroeleklerin (sağ) temsili gösterimi.

Kullanılan nefes figürü yöntemi basit bir düzenek yardımı ile kolay ve hızlı uygulanabilir olması sebepleri ile diğer membran üretim yöntemleri arasında ön plana çıkmaktadır. Ayrıca süreç değişkenlerinin kontrollü değişimi ile membranın yüzey yapısı ve gözenek yapısı kontrol edilebilmektedir. Kısaca bu yöntemde, organik bir çözücünde çözünmüş polimer çözeltisi (örneğin üzerine nemli hava gönderilerek) nemli ortamda tutulmaktadır. Çözeltideki organik çözücünün buharlaşması ile yüzey sıcaklığında bir düşme gerçekleşir. Bunun sonucunda da çözelti üzerine yollanan nemli hava içerisindeki su çözelti-hava arayüzünde yoğunlaşır ve yüzeyde dinamik bir şablon görevi gören damlacıklar oluşur. Bu yoğunlaşma sonucu oluşan damlacıklar uygun süreç değişkenleri seçilmesi durumunda düzenli bir dizilim göstermekte ve organik çözücü tamamen buharlaştıktan sonra altıgen dizi şeklinde gözenek yapısına sahip düzenli yapıda polimer yüzeyler elde edilebilmektedir.

Nefes figürü yöntemi ile gaz ayırmaya yönelik polisülfon-grafen oksit esaslı nanokompozit membran üretilmesi bu alanda bir öncü bir çalışma niteliğindedir. Substrat ve su damlacığı arasında oluşan nanometre ölçeğindeki kabuk tabakanın gaz ayırma işleminin gerçekleştiği kısmı oluşturmaktadır. Gözenek duvarlarının da mebranı güçlendirici bir işlevi olacağı öngörülmektedir. Membran üretiminde grafen oksit kullanılması;

- Membranın mukavemetinin artırılması,
- Su damlacıklarının stabilizasyonu ile gözenek boyutunun kontrolü ve
- Grafen oksitin yapısının değiştirilmesi ile seçiciliğin kontrolü gibi

avantajlarını beraberinde getirmektedir.

Çalışma kapsamında grafen oksit başarı ile sentezlenmiştir ve nano boyuta ultrasonikasyon sonrası santrifüj uygulanarak indirgenmiştir. Boyutsal ve kimyasal karakterizasyonları tamamlanmıştır. Oksitlenme derecesi ve üzerindeki oksijen içeren grupların varlığı literatür ile örtüşmektedir. Bazı organik çözücülerde çözünürlük kazandırmak amacı ile elde edilen GO iki farklı yöntem ile modifiye edilmiştir. Gaz ayırma membranlarında kullanılmak üzere katyonik yüzey aktif madde, GO üzerindeki fonksiyonel gruplar ile elektrostatik etkileşim sonucu yüzeye bağlanmıştır; ve mikrofiltrasyon membranlarında kullanılmak üzere poli(etilen glikol) metil eter metakrilat zincirleri atom transfer radikal polimerizasyonu ile GO yüzeyine aşılanmıştır. Her iki modifikasyon sonucu elde edilen GO türevleri nefes figürü yönteminde kullanılan organik çözücülerde çözünür hale gelmiştir. Daha sonra polisülfon çözeltilerine eklenerek nefes figürü yöntemi ile nanokompozit gaz ayırma membranları ve nanokompozit mikrolelekler elde edilmiştir.

Her iki membran tipi için hedeflenen gözenek yapıları nefes figürü yöntemi ile edilmiştir. Gaz ayırmaya yönelik membranlar için gözenek tipi U şeklinde olup gözenek derinliği yaklaşık 3 mikron ve kabuk tabakası yaklaşık 3 mikrondur. Gaz ayırma performans testleri membran inceliğinden dolayı kırılma ile sonuçlanmıştır.

Çalışmanın diğer kısmında ise mikroelek yapısındaki membran eldesi amaçlanmıştır. Mikroelekler tekil boyutta ve düzenli dağılımda konumlanmış baştan uca açık gözeneklere sahiptirler. Nefes figürü yönteminde süreç değişkenlerinin iyi kontrolü yüzey özelliklerini etkileyip kontrol edilebilir olmasını sağlasa dahi polisülfon hidrofobik doğasından dolayı, yüzeyinde düzenli gözenek yapısı elde etmeyi oldukça zor kılar. Bu kapsamda polietilen glikol aşılanmış grafen oksitin yüzey aktif madde olarak kullanılması gözenek oluşumunu homojen hale getirerek gözenek boyutlarının tekil dağılımda kalmasını sağlamıştır. Elde edilen gözenekler süreç değişkenlerine bağlı olarak 2.5-8 mikron aralığında değişmektedir. Elde edilen gözenekli yapılar kapalı uçlu karıştırmalı hücre ile filtrasyon özellikleri test edilmiştir.

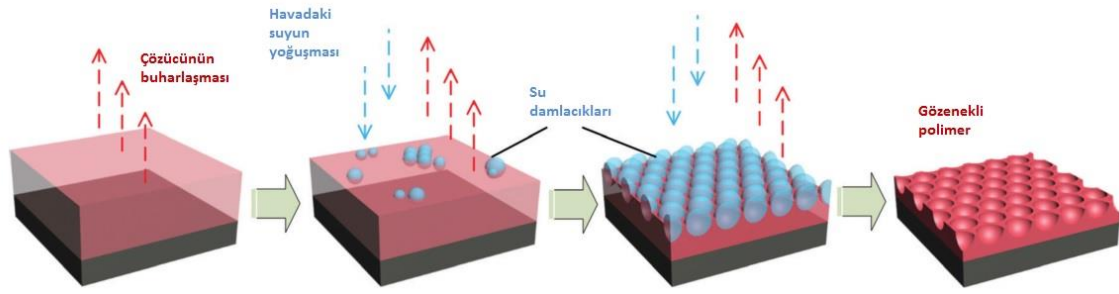
Projeye ait final raporunda proje kapsamında yapılması planlanan iş paketlerinde kaydedilen gelişmeler sunulmuştur. Bölüm 2’de konuyu kapsayan literatür özeti kapsamlı bir biçimde ele

alınmıştır. Kullanılan yöntem ve gerekçe Bölüm 3'te ve her bir iş paketi planına ait elde edilen bulgular ayrıntılı bir biçimde Bölüm 4'te açıklanarak tartışılmıştır. Elde edilen sonuçlar ise bölüm 5'te verilmiştir. Kullanılan yöntemlere dair iyileştirme önerileri ise bölüm 6'da verilmiştir.

## 2. Literatür Özeti

Gözenekli yapılar zeolitlerde, akciğerlerimizdeki alveollerde, kemik dokusunda ve bal peteğinde olduğu gibi doğada birçok yerde karşımıza çıkmaktadır. Gözenekli yapının yüzey alanını ve/veya mukavemeti artırma gibi çeşitli işlevleri vardır. Polimerik yapıdaki gözenekli malzemeler hem polimerlerin hem de gözenekli malzemelerin olumlu özelliklerini (kolay işlenebilme ve yüksek yüzey alanı gibi) taşımaları nedeniyle son zamanlarda birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır [1]. Özellikle yüksek yüzey alanının çok makbul olduğu gaz depolama, kataliz, membranla ayırma, kontrollü ilaç salımı, fotonik gibi uygulamalar bu kullanım alanlarına örnek verilebilir. Gözenekli polimerler doğrudan şablonlama (direct templating), doğrudan sentez, emülsiyon polimerizasyonu, blok kopolimer faz ayrımı ya da nefes figürü gibi çeşitli yöntemlerle elde edilebilir [1], [2]. Önerilen araştırmada nefes figürü yöntemi kullanılarak gaz ayırma ve mikrofiltrasyona yönelik grafen oksit-polimer nanokompozit mikroeleklerin üretilmesi amaçlanmaktadır. Bu kapsamda hem grafen oksit yapısının hem de süreç parametrelerinin gözenek yapısına etkisi ayrıntılı olarak incelenip seçilen membranların gaz ayırma ve mikrofiltrasyona uygunluğu değerlendirilmiştir.

Soğuk bir yüzey nemli hava ile temas ettiğinde, örneğin yüzeye doğru nefes verildiğinde, havadaki suyun yoğunlaşması sonucu yüzeyde oluşan damlacıklar (buğu) ilk olarak 1911 yılında Lord Rayleigh tarafından incelenmiş ve oluşan şekillere nefes figürü adı verilmiştir [3]. Bu olay çok uzun yıllar göz ardı edildikten sonra Widawski ve çalışma arkadaşlarının 1994 yılında bu olaydan yararlanarak gözenekli polimerler elde etmesi sonucu bu alana ilgi çok artmış ve nefes figürü yöntemi gözenekli polimer elde etmede yeni bir yöntem olarak doğmuştur [4] (Şekil 2). Bu yöntemde polimer organik bir çözücü içerisinde çözülüp nemli ortamdaki bir yüzeye ince tabaka halinde yayılır. Nemli ortam statik ya da dinamik (hava akışı) süreçlerle sağlanabilir. Organik çözücü buharlaşırken yüzeyin soğuması sonucunda hava-çözelti arayüzünde havadaki su yoğunlaşır ve yüzeyde su damlacıkları oluşur. Bu su damlacıkları süreç parametrelerine bağlı olarak boyut değiştirebildiğinden dinamik bir şablon görevi görür. Önce organik çözücünün ve sonrasında suyun buharlaşması sonucu boyutları tekil dağılım gösteren ve periyodik altıgen dizileri şeklinde gözenekleri olan bir polimer elde edilmiş olur. Nefes figürü yöntemi, uygulama kolaylığı (sadece su ve hava ile desen oluşturma), düşük maliyeti, birçok polimere uygulanabilme, suyun dinamik bir şablon olarak kullanılabilmesi ve kolaylıkla uzaklaştırılabilmesi, tekil boyut dağılımlı ve periyodik gözenekler elde edebilme gibi avantajlı özellikleri sayesinde birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır [5]–[7]. Bu alanlar arasında biyosensörler, biyomalzemeler, optoelektronik uygulamalar ve ayırma işlemleri sayılabilir.

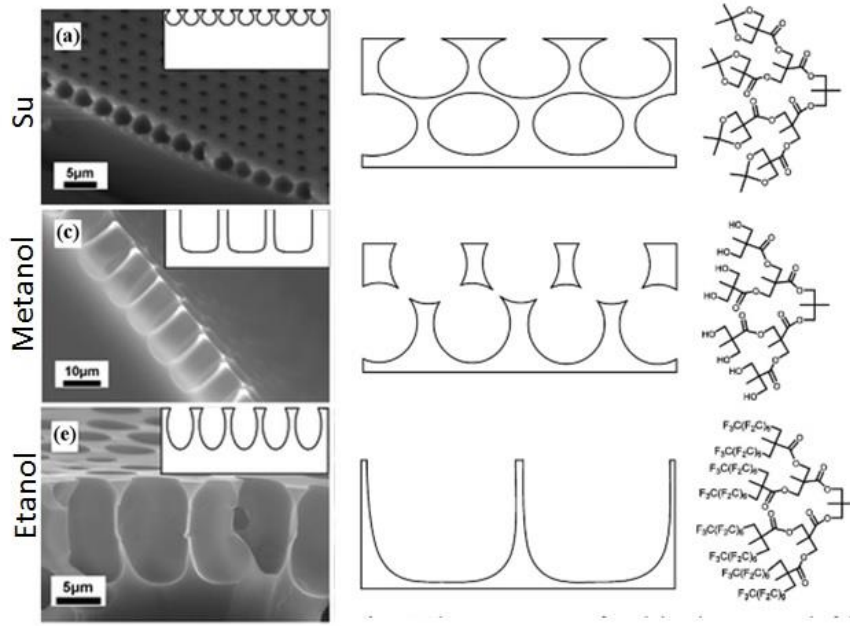


Şekil 2. Nefes figürü yöntemi ile gözenekli polimer üretiminin temsili gösterimi (5 nolu referanstan yeniden üretilmiştir)

Nefes figürü yönteminde gözenek boyutu yüzeye gönderilen havanın/ortamın bağıl nem oranı ve akış hızı, çözeltideki polimer derişimi, sıcaklık, basınç, çözücü türü, substratın yüzey özellikleri, polimerin yapısı gibi birçok etkene bağılı olarak değişebilmektedir [6]–[8]. Elde edilen gözenekli yapının tek katmanlı mı yoksa çok katmanlı mı olacağı polimer derişimi, çözücü yoğunluğu, çözeltinin yüzey gerilimi, polimer yapısı ve film kalınlığı gibi etkenlere bağılıdır. Doğrusal polimerlerin su damlacıklarını çevreleyip stabilize etmesi çok zor olduğundan bu tip polimerler ile düzenli bir gözenekli yapı elde edilmesi de ancak belirli şartlar altında (dar bir aralıkta) olabilmektedir. Amfifilik ya da yıldız yapılı polimerler su damlacıklarını daha iyi stabilize edebildiği için daha geniş parametre aralıklarında düzenli gözenekli yapılar elde edilebilmektedir. Nefes figürü yöntemiyle elde edilen polimerlerin gözenek yapısı çözeltinin uygulandığı substratın özellikleri ile doğrudan ilgilidir. Örneğin, katı yüzeylerde genellikle gözenekli bir üst tabaka ve altında bir kabuk tabakası elde edilirken su yüzeyinde [9] ya da buz yüzeyinde [10] uçtan uca açık gözenekli yapılar elde edilebilmektedir.

Su buharı veya organik çözücü buharları ile elde edilen filmlerin gözenek yapısı yüzey gerilimi, yoğunluk gibi özelliklere bağılı olarak küresel, silindirik (U-şeklinde), elips şeklinde olabilmektedir [11]. Aynı şekilde kullanılan polimerin üzerlerindeki işlevsel gruplar da gözenek geometrisini etkileyebilmektedir (Şekil 3).





Şekil 3. Gözenek geometrisine buhar türünün (sol: su, metanol, etanol) ve polimer işlevsel gruplarının etkisi (sağ, hidrofobik, hidrofilik, çok hidrofobik).

Gaz ayırma membranlarının ince olması geçirgenliği arttırdığı için çok istenen bir durumdur. Ancak, membran kalınlığı düştükçe membranın dayanabileceği basınç da düşmektedir. Nefes figürü yönteminde çözücü buharlaşırken polimer çözeltisinin kalınlığı su damlacıklarının çapından daha ince hale gelir ve substrat ile su damlacığı arasında nanometre ölçeğinde çok ince bir film tabakası oluşur. Bu ince film tabakasının gaz ayırma süreci için uygunluğu öngörülmesine rağmen literatürde bu tür bir kullanıma rastlanmamıştır. Bu projede, gözenek duvarlarının ve grafen oksitin membranın mukavemetini arttırıcı etkisinin olacağı öngörülmektedir.

Nefes figürü yönteminde yüzey gerilimi yüksek substratlar kullanılarak kendi kendini taşıyan ve uçtan uca açık gözenek yapılı polimerler de elde edilebilir. Su yüzeyinde [12] ve buz yüzeyinde [10] nefes figürü tekniği uygulanarak bu tarz polimerler üretilmiştir. Bu tarz gözenek yapısına sahip polimerler de mikrofiltasyon, litografi maskeleri gibi uygulamalarda tercih edilmektedir. Ancak polimerik yapıdaki bu mikroeleklerin gözenek boyutlarının tekil dağılımlı olması, mekanik özelliklerinin uygulama sırasında maruz kalınan basınçlara dayanıklı olması ve kirlenmeye karşı dirençli olması gerekmektedir. Literatürde polisülfon ve poliimid gibi polimerlerle ile nefes figürü tekniği kullanılarak membranlar elde edilmiştir [13]–[15]. Ancak bu çalışmalarda yüzey tabakası dışındaki tabakaların faz ayrımı ile elde edilen membranlara benzer şekilde çok heterojen gözenek boyutu dağılımı göstermesi, mikroelek yapısında (her iki ucu açık gözenek yapısında) membranlar elde edilememesi, gözenek yüzeyinin özelliklerinin kontrol edilememesi (akıyı arttırıcı ya da kirlenmeyi önleyici özellik gibi) ya da

mekanik özelliklerinin zayıf olması gibi nedenlerle yeni tekniklerle membran üretilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu projede poli(etilen glikol) aşılınmış grafen oksit kullanılarak bu gerekliliklere cevap verilmeye çalışılmaktadır.

Nefes figürü yönteminde polimerlerin polar işlevsel grupları[16] ya da sistemde varsa nanoparçacıklar[17] yüzeyde oluşan su damlacıkları sayesinde gözenek iç yüzeyine dizilirler. Bu kimyasal heterojenlik nefes figürü yöntemiyle elde edilmiş polimer filmlere yüzey modifikasyonu imkanı sağlamaktadır. Nefes figürü yönteminde düzenli bir gözenek yapısı elde etmenin ve gözenek boyutunu kontrol etmenin anahtarı yüzeyde oluşan su damlacıklarının stabilizasyonudur. Yüzey aktif maddelerin oluşan damlacıkları stabilize etmede etkili olduğu görülmüştür[18]. Su damlacıkları ile hidrofobik organik çözücülerin su/yağ emülsiyonuna benzer bir yapı oluşturduğu göz önünde bulundurulduğunda hidrofilik lipofilik oranı düşük yüzey aktif maddelerin bu süreçte daha verimli olacağı varsayılabilir. Yüzey aktif maddeler yerine nanoparçacık[17] ya da nanojel[19] gibi yapıların da damlacık stabilizasyonu amacıyla kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Bu projede yüzey aktif madde olarak grafen oksit esaslı malzemeler kullanılacaktır.

Grafen, karbon atomlarının bal peteği düzeninde birbirine bağlı olduğu tek atom kalınlığındaki iki boyutlu bir yapıdır [20]. Andre Geim ve Konstantin Novoselov'un 2004 yılında grafeni izole etmeyi başarıp özelliklerini belirlemesini takip eden on yıl içerisinde grafen ve grafen esaslı malzemeler sahip oldukları üstün kimyasal ve fiziksel özellikler (geniş yüzey alanı, yüksek ısı ve elektrik iletkenliği gibi) sayesinde birçok araştırma alanında ilgi odağı haline gelmiştir [21]. Bu buluşları [22] Geim ve Novoselov'a 2010 yılında Fizik alanında Nobel ödülü getirmiştir. Grafen ve türevlerinin başlıca uygulama alanları arasında sensörler, transistörler, süperkapasitörler, yakıt hücreleri, polimerik nanokompozitler, katalizörler, membranlar, biyomalzemeler vb. sayılabilir.

Grafenin kimyasal yöntemlerle oksitlenmesi sonucu elde edilen grafen oksit, grafenin aksine su ve polar çözücülerde dispers olabilmesi ve yığılmaması nedeniyle grafene göre çok daha kolay çalışılabilen bir malzemedir. Bu nedenle aerojel yapımında genellikle grafen oksitten üç boyutlu yapılar elde edilip sonra –gerektiği durumlarda– grafene indirgemek sıkça kullanılan bir yöntemdir. Grafen elde etmek için mekanik eksfoliasyon (pul pul ayrılma), sıvı fazda eksfoliasyon, kimyasal buhar çökeltme, grafen oksitin indirgenmesi gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir [23]. Grafitin sıvı fazda eksfoliasyonu ile grafen oksit eldesi 1859 yılında Brodie yöntemi ile başlamıştır [24]. Bu yöntem NO<sub>x</sub> gibi toksik gazların salınımını içermekle beraber kullandığı potasyum klorat ve nitrik asit nedeniyle patlayıcı klor dioksitlerin oluşmasına

sebebiyet verebilmektedir. Zaman içinde kullanılan oksitleyicilerin ve asidik ortamın değişmesiyle hem tepkime daha güvenli hale getirilmiş hem de grafitin oksitlenme oranı artırılmıştır. Son zamanlarda sıkça kullanılan Hummer's yönteminde oksitleyici olarak potasyum klorat yerine potasyum permanganat kullanılarak patlayıcı gazların oluşumu engellenmiştir [25]. Tour yönteminde ise nitrik asit yerine fosforik asit kullanarak hem oksitlenme oranı artırılmıştır hem de reaksiyon daha güvenli hale getirilmiştir [26]. Grafen oksit boyutu kullanılan grafitin boyutuna ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak değişebilir. Boyut kontrollü grafen oksit sentezine yönelik santrifüj ve ultrasona dayalı az sayıda çalışma bulunmasına rağmen güvenilir ve tekrarlanabilirliği olan bir süreç geliştirilmesi büyük bir ihtiyaç olarak durmaktadır [27], [28].

Grafen oksit amfifilik yapısı nedeniyle birçok farklı kullanım alanının dışında yüzey aktif madde olarak da kullanılmaktadır. Polistiren aşılınmış grafen oksit ile elde edilen filmlerde düzenli gözenek yapısının polimer molekül ağırlığı ile değiştiği gözlemlenmiştir [29]. Ayrıca, grafen oksitin boyutu küçüldükçe daha hidrofilik bir karakter kazandığından su damlacıklarını stabilize etmede küçük grafen oksit pullarının daha etkili olacağı iddia edilmiştir [30] fakat bu konuda bir araştırma yapılmamıştır. Grafen oksit yüzeyindeki polar gruplar nedeniyle organik çözücülerde çok iyi dağılım gösteremediği için katyonik bir yüzey aktif madde ile kompleks oluşturarak organik çözücülerde homojen bir dağılım göstermesi sağlanabilir. Grafen oksit esaslı yüzey aktif maddeler kullanılarak emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle gözenekli polimerler üretilmiştir. Hatta bir başka çalışmada nefes figürü yöntemiyle periyodik gözenekli ve kendi kendini taşıyan grafen oksit filmler de üretilebilmiştir. Literatürde grafen oksit içeren membranlar ile ilgili çalışmalar bulunmasına rağmen nefes figürü yöntemiyle membran üretimi için grafen oksitin yüzey aktif madde olarak kullanıldığı bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Polimer ya da katyonik yüzey aktif maddelerle modifiye edilmiş grafen oksitin nefes figürü yönteminde kullanılmasının çeşitli avantajları vardır.

- Su damlacıklarının stabilizasyonu ve dolayısıyla gözenek boyutu, geometrisi gibi parametrelerin kontrolü
- Gözenek yüzey kimyasının dilenen şekilde ayarlanabilmesi ve kirlenmeyi önleyici, antibakteriyel gibi özelliklerin yüzeye kolayca kazandırılması
- Gaz ayırma membranlarında seçiciliği arttırmak amacıyla grafen oksitin fizikokimyasal özellikleri dilenen şekilde değiştirilebilmesi.
- Oluşan nanokompozit yapı sayesinde elde edilen membranların mekanik özelliklerinin geliştirilebilmesi.

Polimer gaz ayırma membranları verimli ve çevreci bir yönteme dayalı olarak O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, He ve CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gazlarının ayırımında ve küresel ısınmaya sebep olan perfloro gazlarının toplanmasında kullanılırlar. Gaz molekülleri genellikle bir kaç   çapa sahip partiküllerden oluşmaktadır ve farklı gaz molekülleri arasındaki molekül çapları farkı çok küçüktür. Bu yüzden gözeneksiz yoğun (dense) membranlar kullanılır. Yoğun membranlarda ayırma mekanizması     nme-difüzyon tipindedir. Gaz karışımını oluşturan gazların her biri membranı oluşturan polimer malzemesine bağlı olarak farklı bir     n rl  e ve geçirgenliğe sahiptir. Membranı oluşturacak polimer malzemesinin kimyasal özellikleri her gaz molekülü için bahsedilen bu seçici-geçirgen mekanizmayı etkilemektedir. Membran yapımında kullanılacak polimerlerin yüksek geçirgenlik ve seçicilik özelliklerine sahip olmasının yanı sıra; mekanik, ısı ve kimyasal dayanımının da kuvvetli olması istenilmektedir.

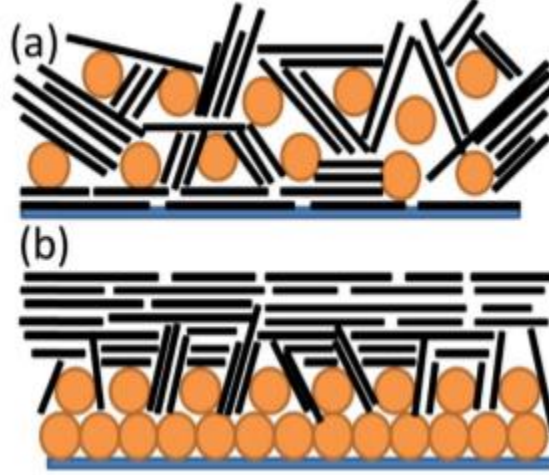
Bu nedenle, üstün özelliklere sahip polimerik malzemelerin geliştirilmesi ve üretilmesi önem kazanmıştır. Son yıllarda ise nanokompozit yapılı veya ince film kompozit yapılı membranlar kullanarak yüksek seçicilik ve geçirgenlik ile beraber yüksek mukavemete sahip membranlar geliştirilmektedir. Bu kapsamda, membran yapılarında GO kullanımının etkisi literat deki çalışmalar incelenerek aşağıda anlatılmıştır.

Ionita *et al.* GO içeren polisülfon membranlar faz dönüşümü yöntemi ile elde ederek membranların mekanik ve termal özelliklerini incelemişlerdir. Elde ettikleri bulgulara göre düşük bi GO miktarı (0.25–1 wt. %) ile membranın mekanik özelliklerinde büyük bir iyileşme gözlemlemişlerdir ( ekme direnci 3.44 MPa'dan 4.06 MPa'ya artmış; ve E katsayısı ise 187 MPa'dan 218 MPa'ya artmıştır). Ayrıca elde edilen membranların termal  zellikleri TGA ile test edilmiş ve eklenen GO miktarı ile bozunma sıcaklığının arttığı gözlemlemiştir [31].

Başka bir çalışmada ise GO'nun fonksiyonel gruplarının modifiyesi ile polimer kompozit membranın CO<sub>2</sub> se icili inin ve geçirgenliğinin değişimi incelenmiştir. GO üzerinde bulunan fonksiyonel gruplara polietilen glikol monometil eter (PEG, EO) ve polietilenimin (PEI) ba lanarak; PEI yapısındaki amin grupları sayesinde GO'nun CO<sub>2</sub> seçiciliği ve membran içindeki     n rl   n n iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre PEI grubuyla modifiye edilmiş GO'nun membran yapısında kullanımı CO<sub>2</sub> se icili ini ve geçirgenliğini iyile tirdi i gözlemlemiştir [32].

Polimer veya nano-parçacık malzemelerinin kimyasal özelliklerinin yanı sıra membranın morfolojik ve fiziki yapısı da gaz ayırma performansını etkileyen önemli faktörlerdendir. Jia *et al.* zirkonya katkılı metal çerçevenin (UiO-66-NH<sub>2</sub>) hidrojen ayırma performansını sisteme

GO'yu iki farklı şekilde entegre ederek incelemişlerdir [33]. Şekil 4'te görüldüğü üzere, GO ve UiO-66-NH<sub>2</sub> içeren çözelti homojen bir biçimde hazırlanmış ve filtrelenerek (a) membran yapısı; ve önceden hazırlanmış UiO-66-NH<sub>2</sub> membranının üzerine GO çözeltisi filtrelenerek (b) yapısı elde edilmiştir.



Şekil 4. [33] no.lu çalışmada elde edilen farklı membran yapıları

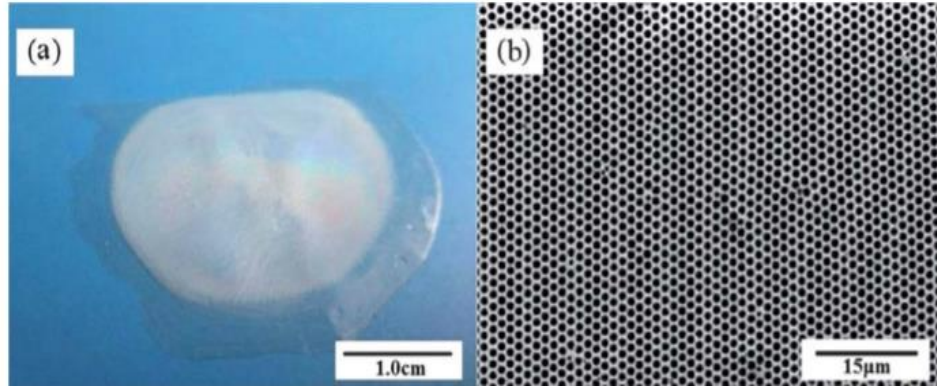
Hidrojen ayırma testlerinin sonucunda (a) yapısında bulunan membranın (b) yapısındaki membrandan hidrojen geçirgenliğinin daha iyi olduğu görülmüştür. GO tabakaları arasındaki boşluklar ve elde edilen kanallar hidrojen difüzyonunu iyileştirmiştir.

Literatür çalışmaları göz önünde bulundurulduğunda, bu çalışma kapsamında hazırlanması planlanan nanokompozit gaz ayırma membranlarının: katyonik yüzey aktif ile modifiye edilmiş GO kompleksinin polimer matrisinde homojen dağılımı sonucunda hem membran mukavemetini artırması hem de seçiciliği artırması; ayrıca nefes figürü yöntemiyle elde edilmesi planlanan bir kaç nanometre kalınlığındaki U şeklindeki duvarların da gaz ayırma performansını iyileştirmesi beklenmektedir.

Literatürde nefes figürü yöntemi ile elde edilen gaz ayırma membran uygulamaları bulunmamaktadır fakat mikrofiltrasyon ve nanofiltrasyon membran uygulamaları mevcuttur [34]–[37]. Bu yöntemlerde kullanılan Nefes figürü yöntemi bilindik olan “drop-casting” yönteminden farklı olarak membran üretimini iyileştirecek polimer filmin alt yüzeyi ve üst yüzeyi arasında bağlantılar kurmayı hedefleyen bir takım uyarlanmış basamakları da içermektedir. Mikroelekler baştan uca açık, tekil dağılımda konumlanmış gözenek yapısına sahiptirler. Bu sayede yüksek akıda düşük basınçla tanecik boyutuna göre etkili bir ayırma işlemi yapabilmektedirler. Diğer mikrofiltrasyon membranlara göre kirlenmeye karşı dirençleri

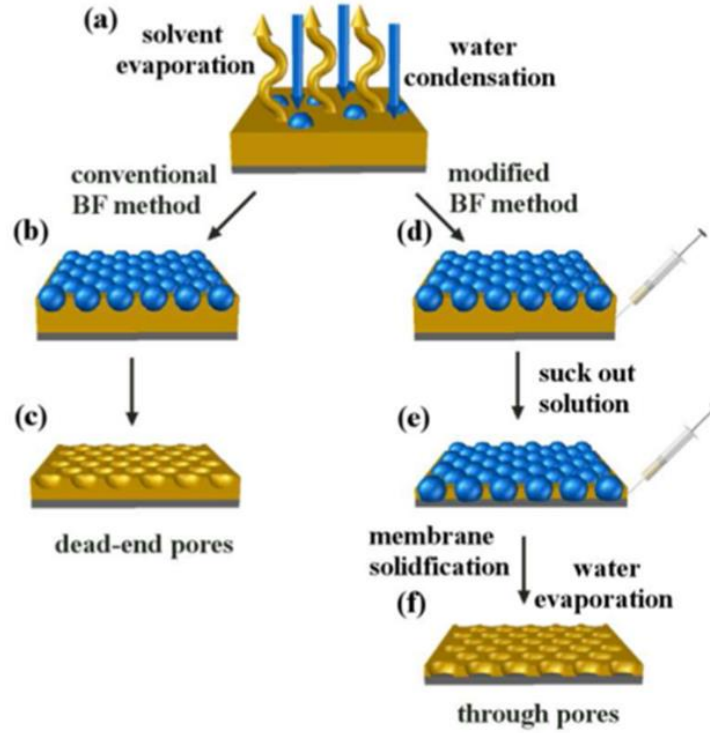
yüksektir. Literatürde Nefes figürü yöntemi ile mikroelek üretimi içeren çalışmaların bazılarına aşağıda yer verilmiştir.

Cong *et al.* buz substrat üzerine hidrofilik bromlu poli(fenilen oksit) (BPPO) çözeltisini dökerek elde ettiği mikroeleklerle ait SEM görüntüleri Şekil 5-b'de verilmiştir [34]. Oldukça düzenli bir yüzeye sahip olan membranın asılı kalan parçacıklardan oluşan çamurlu su çözeltisini başarılı bir şekilde süzdüğü gözlemlenmiştir. Aynı şartlar altında cam substrat üzerine dökülerek elde edilen membranlardan su geçişi gözlemlenmemiştir.



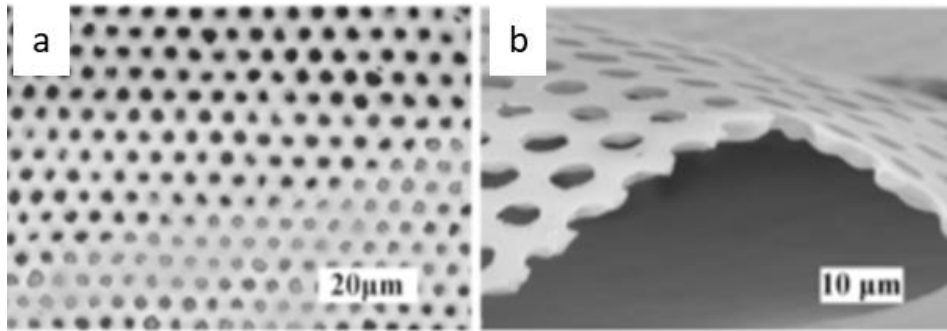
Şekil 5. Buz substrat kullanılarak elde edilen mikroelek ve yüzey görüntüsü [34]

Du *et al.* Nefes figürü yöntemiyle mikroelek eldesi için hidrofilik bir substrat kullanmak yerine Şekil 6'te verilen uyarılama yöntemi kullanmışlardır. Hidrofilik polimer çözeltisi substrat üzerine yayıldıktan sonra özel bir şırınga sistemi ile substrat yüzeyinden fazla polimer çözeltisi emilerek uzaklaştırılır ve sonucunda ise su damlalarının yoğunlaştığı yerlerde katılaşan baştan uca açık gözeneklere sahip polimer yüzey elde edilir [35].



Şekil 6. Bilindik Nefes figürü yönteminden uyarlanmış baştan uca açık gözenek eldesi [35]

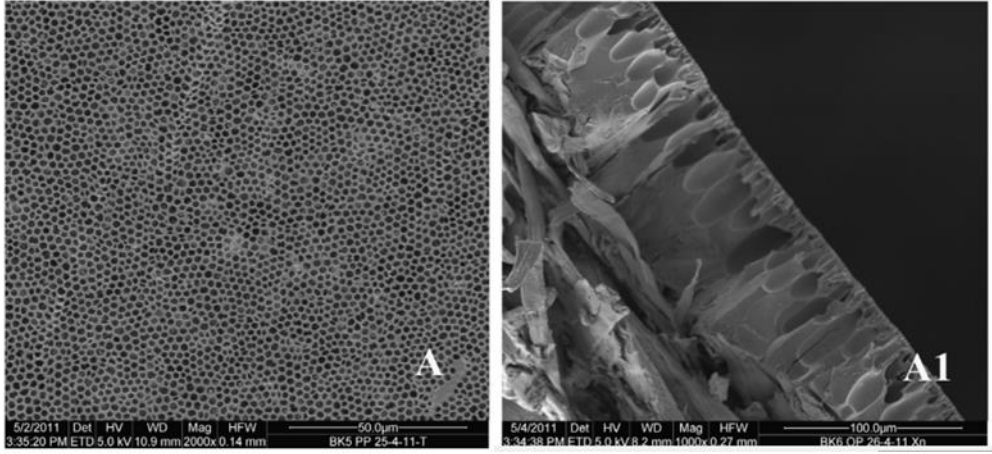
Şekil 7’da elde edilen mikroeğe ait SEM görüntüleri verilmiştir. Ortalama gözenek boyutu 2 mikron civarında olan mikroeek için filtrasyon çalışmaları 3 mikron ve 500 nm parçacık boyutlarına sahip polistren kürelerden oluşan çözelti filtrelenerek yapılmıştır. Sonucunda 3 mikronluk kürelerin süzüldüğü ve 500 nm’lik kürelerin ise membrandan geçişi gözlemlenmiştir.



Şekil 7. [35] no.lu referansta elde edilen mikroeğe ait SEM görüntüleri

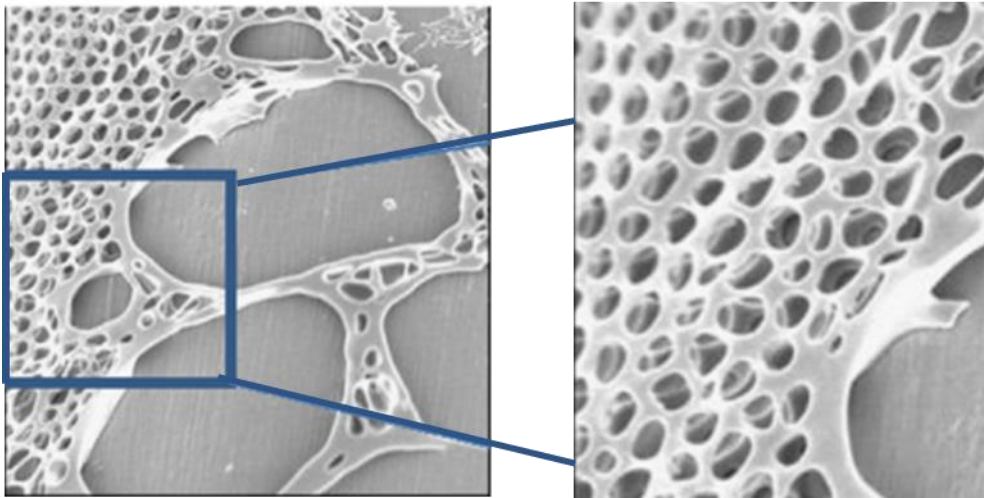
Başka bir uyarlanmış Nefes figürü çalışmasında ise bastan uca bağlantılı olan kanallar hidrofobik polisülfon çözeltisine hidrofilik, çözücü olmayan (non-solvent) katkı maddesi eklenmesiyle elde edilmiştir. Bu yöntemde membran üretiminde oldukça yaygın kullanılan faz dönüşümü yönteminden yararlanılmıştır. Hazırlanan çözelti petri kabına dökülerek nemli bir ortama bırakılır ve polisülfon çözücü ve çözücü olmayan arasındaki kütle aktarımı ile Şekil 8’de verilen mikrofiltasyon membranları elde edilmiştir [36].





Şekil 8. [36] nolu referansta elde edilen polisülfon mikrofiltrasyon membranına ait yüzey (A) ve kesit alanı (A1) görüntüleri

Polisülfon içeren başka bir çalışmada ise daldırmalı kaplama yöntemi ile uyarlanmış Nefes figürü yöntemi kullanılmıştır. Hidrofilik bir ek madde içeren polisülfon çözeltisine daldırılan substrat çekme hızı ayarlanarak üzerine nemli hava gönderilmiştir. Bu sayede gözenek oluşumu kontrol edilmiştir [37].



Şekil 9. [37] nolu referansta elde edilen polisülfon mikroeğine ait yüzey görüntüleri



### 3. Gereç ve Yöntem

Bu çalışmanın literatüre olan özgün katkısı 2 ana şekilde kullanılan yöntem ve malzeme açısından ele alınarak incelenebilir:

#### *i. Nefes Figürü Yöntemi ile Membran Elde Edilmesi:*

Nefes figürü yöntemi ile gaz ayırmaya yönelik membran eldesine dair literatürde bir örneğinin olmaması sebebiyle öncü bir çalışma niteliğindedir. Diğer bir yandan mikroelek eldesinde ise, modifiye GO'nun Nefes figürü yönteminde su damlacıklarının yoğunlaşma sırasındaki stabilizasyonu amacıyla yüzey aktif madde olarak kullanılması literatüre özgün bir katkıdır.

#### *ii. Grafen Oksit bazlı Nanokompozit Yapılar Oluşturulması:*

Nano boyuttaki GO'nun her iki membran türünün eldesinde membran mukavetini artırmasının yanı sıra, gaz ayırma membranlarında seçiciliği; mikrofiltrasyon membranlarında ise gözenek duvarlarında konumlanması sebebi ile kirlenmeye karşı direncin artmasını sağlamaktadır.

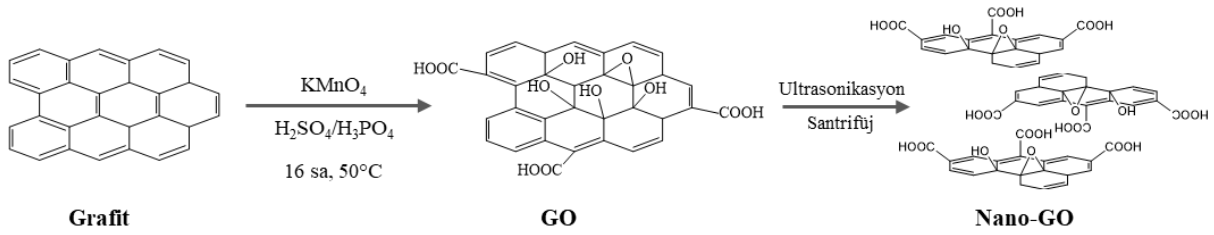
Bu gerekçelere dayanarak çalışma boyunca izlenen deneysel yöntem her bir iş paketi kapsamında başlıklarla aşağıda açıklanmıştır.

#### 3.1 Deneysel Yöntem

##### 3.1.1 Nanografen Oksit Sentezi

##### İş Paketi 1: Nanografen Oksit Sentezi

GO üretimi için Tour Metodu izlenmiştir[26]. Bu yöntem sıkça kullanılan Hummer metoduna göre daha güvenli olmakla beraber O/C oranı da Hummer metoduna göre daha yüksek olduğu için daha polar bir yapı elde edilebilmektedir Yöntemde sülfürik asit:fosforik asit karışımı (hacimce 9:1) grafit:potasyum permanganat (kütlece 1:6) karışımına eklenip sıcaklığı 50 °C'ye getirildikten sonra ve 16 saat karıştırılmıştır. Daha sonra buz içerisine alınan karışıma rengi sarı olana kadar hidrojen peroksit eklenmiştir. Saflaştırma amacıyla santrifüj ile yıkanmıştır. Yıkamalar hidroklorik asit (metalleri uzaklaştırmak amacıyla) ve sonrasında jelleşmeyi önlemek amacıyla aseton ile yapılmıştır. Elde edilen grafen oksit (GO) oda sıcaklığında vakum etüvü ile kurutulmuştur. Yönteme ait şematik gösterim Şekil 10'de verilmiştir.



Şekil 10. Tour yöntemi ile GO sentezi ve sonrasında uygulanan ultrasonikasyon/santrifüj işlemleri ile nano-GO eldesi

Kurutulan GO 250 mg tartılarak 50 ml saf su içerisinde karıştırılarak dispers edildikten sonra boyut küçültmek amacı ile ultrasonik homojenizatör (Bandelin Sonopuls HD2200) ile 2 saat boyunca sonikasyon yapılmıştır. Daha sonra elde edilen GO-su çözeltisine 8000 rpm’de 20 dakika santrifüj uygulanmıştır, asılı kalan nanografen oksit levhaları liyofilizatör ile kuruduktan sonra  $-20^\circ\text{C}$  derecede saklanmıştır.

### 3.1.2 Grafen Oksit Modifikasyonları

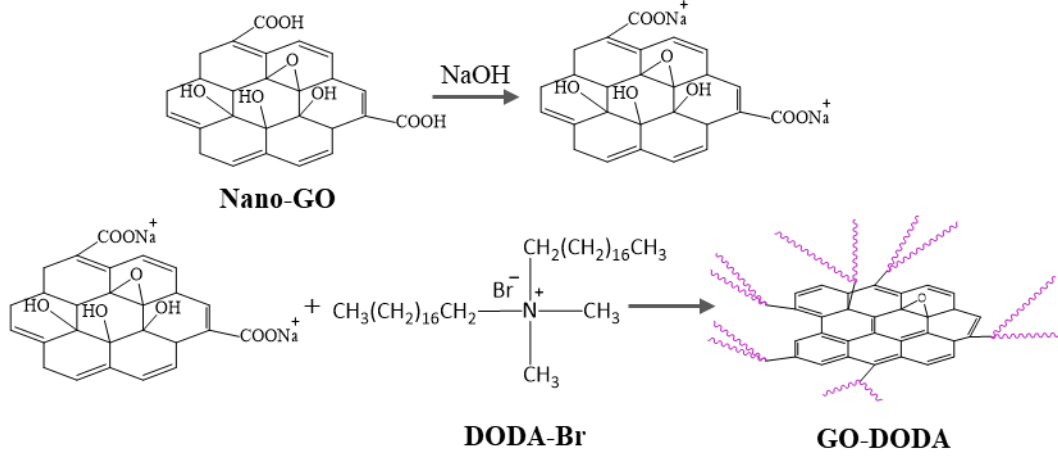
#### İş Paketi 2: Grafen Oksitin Kompleks Oluşturma Yolu ile Organik Çözücülerde Çözünmesinin Sağlanması

Grafen oksit polar gruplarca zengin olduğundan bazı apolar organik çözücülerde dispers olabilme özelliği düşüktür. Grafen oksitin nefes figürü yönteminde kullanılabilmesi için özellikle nefes figürü yönteminde kullanılan polimerlerin çözündüğü organik çözücülerde çözünebiliyor olması gerekmektedir. Grafen oksiti organik çözücülerde dispers olur hale getirmenin bir yolu da katyonik bir yüzey aktif madde ile kompleks oluşturup, yüzey aktif maddenin alifatik zincirleri sayesinde organik çözücülerde çözünürlük kazandırmaktır. Bu proje kapsamında grafen oksit katyonik bir yüzey aktif madde olan Dimetildioktadesilamonyum bromür (DODA) ile organik faza geçiş yaparak kompleks oluşturup, yüzey aktif maddenin alifatik zincirleri sayesinde organik çözücülerde çözünür hale getirilmiştir.

Kompleks üretiminde izlenen yöntem şu şekildedir ve Şekil 11’ten görülebilir [38]:

1 mg/mL konsantrasyonuna ait nano-GO/su çözeltisi hazırlanarak ultrasonik banyo içerisinde dağılımı sağlandıktan sonra elde edilen çözelti santrifüj ile çöktürülerek üstte kalan berrak kısmının pH değeri 0.1 Molar NaOH çözeltisi ile 9’a ayarlanır. Bu çözelti 1 mg/mL konsantrasyonunda DODA/Kloroform çözeltisi ile titre edilerek Şekil 15’de görüldüğü gibi grafen oksitin su fazından kloroform fazına geçişi sağlanmıştır. Kompleks oluşumunun tamamlanması su fazının renginin sarıya dönmesi ile görülmüştür. Daha sonra organik faz

ayırılıp su ile yıkanarak saflaştırılmıştır. Son olarak kloroformun döner buharlaştırıcı ile uçurulması ve vakum etüvünde kurutulması sonucunda organik çözücülerde çözünebilen bir kompleks üretilmiştir.



Şekil 11. GO/DODA Kompleks Üretimi

### İş Paketi 3: Polimer Aşılınmış Grafen Oksit Elde Edilmesi

GO yüzeyinde bulunan karboksilik asit, hidroksil ve epoksi gruplarının ayrı ayrı modifikasyonu sonucunda GO yüzeyinden polimerizasyon yapılabilir. Her bir grup için farklı kimyasal yöntemler içeren polimerizasyon basamakları literatür özetinde açıklanmıştır. Çalışma kapsamında GO polimerizasyonu için yalnızca hidroksil gruplarının modifikasyonuna aşağıda verilen nedenlere dayanarak karar verilmiştir:

- Hidroksil gruplarının sayıca diğer oksijen içeren fonksiyonel gruplardan fazlalığı.
- Hidroksil gruplarının ATRP başlatıcısı ile modifikasyonun tek bir kimyasal basamaktan oluşması ve diğer grupların modifikasyonundan göreceli olarak daha kolay olması.
- Nano-GO levhalarının modifikasyon sonucu maruz kaldığı yıkama/saflaştırma/kurutma basamakları sonrasında meydana gelen moleküler arası etkileşimlerden kaynaklı aglomerasyonun az olması.

Bu nedenler göz önüne alındığında polimer aşılınmış GO eldesi için izlenen yol

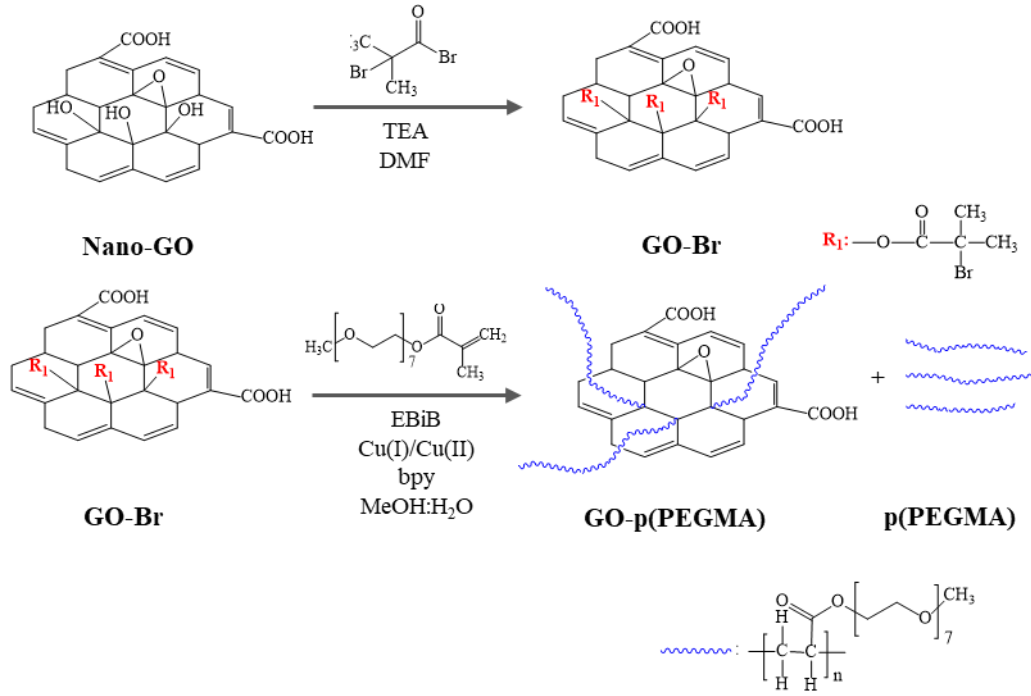
Şekil 12’te verilmiştir ve aşağıda açıklanmıştır:

- ATR başlatıcısının hidroksil gruplarıyla esterifikasyon reaksiyonu ile GO yüzeyine bağlanması:

Buz banyosuna daldırılmış bir kaptaki bulunan 25 ml DMF içersine 100 mg nano-GO eklenir ve karışım 20 dakika boyunca ultrasonikasyon ile dispers edilir. Elde edilen berrak çözelti buz banyosu ile beraber manyetik karıştırıcıya alınır ve Ar atmosferi altında 5-10 dakika karıştırılır. Daha sonra yavaşça trietilamin (2.6 ml) eklenir ve 2-bromo-2-metilpropiyonil bromür (2 ml) damla damla şeklinde reaksiyon kabına ilave edilir. 2 saat boyunca 0 °C'de karışan reaksiyon daha sonra 24 saat boyunca oda sıcaklığında karışmaya devam eder. Tepkime sonunda elde edilen ürün (GO-Br) saflaştırılarak vakum etüvünde kurutulur.

- ii. Modifiye GO yüzeyinden ATRP ile yüzeye poli(etilen glikol) metil eter metakrilat (PEGMA) aşılması:

Elde edilen GO-Br (40 mg) ve 4 ml MeOH/H<sub>2</sub>O (hacimce 4/1) karışımı buz banyosu içinde uygulanan ultrasonikasyon yardımı ile dispers edilir. Homojen hale gelen karışıma PEGMA (5714 µl) ve etil α-bromoisobütirat (EBiB) (29 µl) eklenerek reaktör kapatılır ve Ar atmosferi altına alınır. Cu(I)Cl (20 mg) ve 2,2'-Bipiridyl (62 mg) başka bir kaba eklenir ve aynı şekilde Ar atmosferi altına alınır. Ortamın oksijenden arındırıldığından emin olduktan sonra metal ve ligandın üzerine 4 ml oksijenden arındırılmış MeOH/H<sub>2</sub>O (hacimce 4/1) karışımı eklenir. Metal ve ligand karışımı tamamen çözündükten sonra bir şırınga yardımı ile grafen oksit içeren reaktöre eklenerek polimerizasyon başlatılır. Polimerizasyon 30 °C'de 2 saat boyunca devam eder. Elde edilen p(PEGMA) aşılansmış grafen oksit (GO-p(PEGMA)) saflaştırılarak kurutulur ve ayrıca EBiB üzerinden büyüyen ve serbest halde bulunan p(PEGMA) zincirleri ise GPC ve NMR analizleri için ortamdan ayrılır ve saflaştırılır.

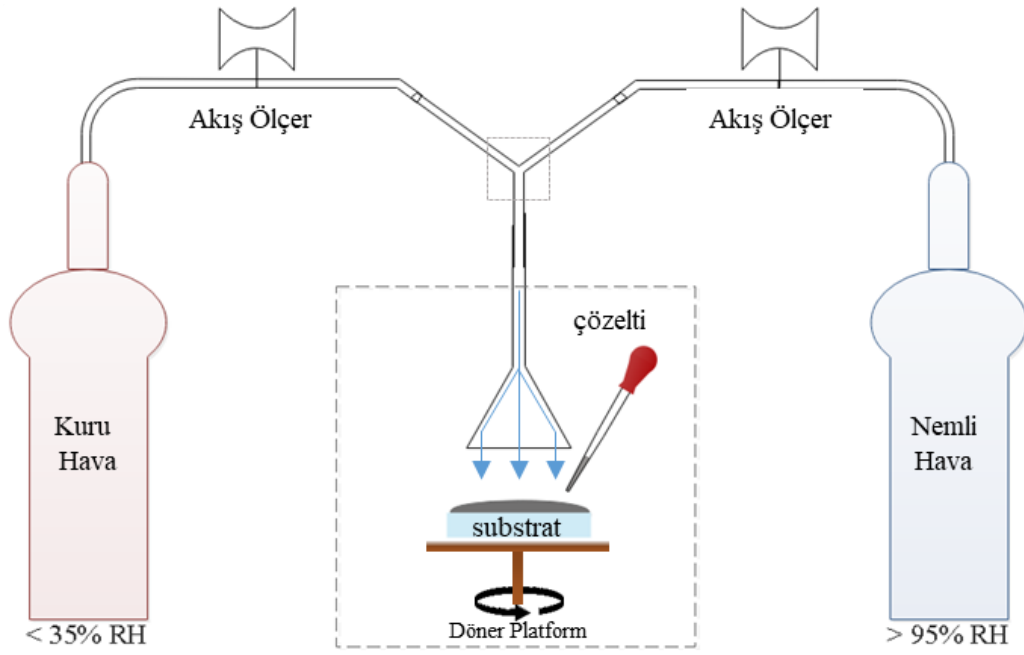


Şekil 12. Nano-GO üzerine ATRP yöntemi ile p(PEGMA) aşılması

### 3.1.3 Nefes Figürü Yöntemi ile Membranların Elde Edilmesi

Birinci ara rapor döneminden önce kurulan Nefes figürü deney düzeneği yapılan deneylerden çıkan gözlemlere dayanarak geliştirilen deney düzeneği Şekil 13'te temsili olarak verilmiştir. Nefes figürü yöntemi ile membran elde edebilmek amacıyla GO içeren polimer çözeltisi ince bir tabaka halinde substrata yayıldıktan sonra yüzeyine belli bir debide nemli hava gönderilmiştir. Çözücü buharlaşmasının polimer filminin kuruması sırasında meydana gelen olumsuz etkileri iyileştirme amacı ile döner platform kullanmanın iyileştirici etkileri olduğu gözlemlenmiştir. Substrat üzerine gönderilen havanın bağıl nem oranını daha kontrollü bir biçimde ve debiden bağımsız kontrol etmek amacıyla kuru hava (<%35) ve nemli hava (>%95) rezervleri karıştırılarak gönderilmiştir.

Gaz ayırma membranları ve mikrofiltrasyona yönelik nanokompozit mikroeletkiler eldesi için izlenen yöntem aynı olmakla beraber incelenen parametreler farklılık göstermektedir. Her iki membran için incelenen parametreler aşağıda yer alan Tablo 1'de ve Tablo 2'de verilmiştir.



Şekil 13. Membran elde etmek amacı ile kurulan Nefes figürü deney düzeneği

Tablo 1. Nefes figürü yöntemi ile nanokompozit gaz ayırma membranlarının üretiminde incelenen parametreler

| #Membran | PSF<br>Derişim<br>(mg/ml) | %GO/Çözelti<br>(mg/ml) | Bağlı Nem<br>Oranı<br>%RH | Hava Akış<br>Hızıl<br>(L/dk) | Dökme<br>Hacmi (µl) | Substrat |
|----------|---------------------------|------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------|----------|
| SD1      | 10                        | 0                      | 75-80                     | 0.1                          | 60                  | Cam      |
| SD2*     | 10                        | 0.05                   | 75-80                     | 0.1                          | 60                  | Cam      |
| HÖ1      | 3.5                       | 0.2                    | 75-80                     | 0.7                          | 60                  | Cam      |
| HÖ2      | 3.5                       | 0.1                    | 75-80                     | 0.7                          | 60                  | Cam      |
| HÖ3      | 3.5                       | 0.05                   | 75-80                     | 0.7                          | 60                  | Cam      |
| HÖ4      | 3.5                       | 0.03                   | 75-80                     | 0.7                          | 60                  | Cam      |
| HÖ5      | 3.5                       | 0.01                   | 75-80                     | 0.7                          | 60                  | Cam      |
| HÖ6*     | 10                        | 0.01                   | 85-90                     | 1                            | 700                 | Cam      |
| HÖ7*     | 10                        | 0.01                   | 85-90                     | 1                            | 1000                | Cam      |
| HÖ8*     | 10                        | 0.01                   | 80-85                     | 1                            | 1000                | Cam      |
| HÖ9*     | 10                        | 0.01                   | 75-80                     | 1                            | 1000                | Cam      |

Tüm çözeltilerde kloroform kullanılmıştır. (\*) işaretli çözeltilerde ise kloroform ve diklorometan karışımı çözücü olarak kullanılmıştır. SD kodlu örnekler döner platform kullanılmadan elde edilmiştir.

Tablo 2. Nefes figürü yöntemi ile nanokompozit mikroelek üretiminde incelenen parametreler

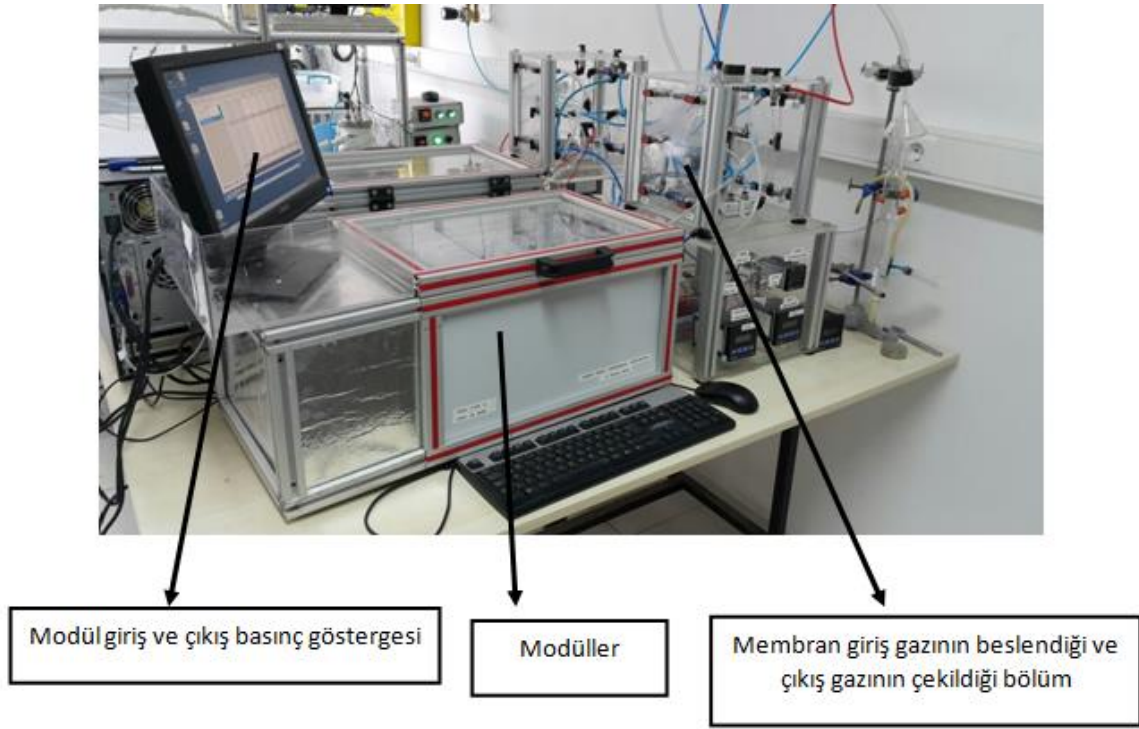
| Membran | PSF Derişim (mg/ml) | PSF:GO (mg/mg) | Bağıl Nem Oranı %RH | Hava Akış Hızı (L/dk) | Dökme Hacmi (µl) | Substrat |
|---------|---------------------|----------------|---------------------|-----------------------|------------------|----------|
| EK1     | 20                  | 0              | 70-75               | 0.1                   | 200              | Cam      |
| EK2     | 40                  | 0              | 70-75               | 0.1                   | 200              | Cam      |
| EK3     | 60                  | 0              | 70-75               | 0.1                   | 200              | Cam      |
| EK4     | 20                  | 100:1          | 70-75               | 0.1                   | 200              | Cam      |
| EK5     | 40                  | 100:1          | 70-75               | 0.1                   | 200              | Cam      |
| EK6     | 40                  | 100:1          | 70-75               | 0.5                   | 200              | Cam      |
| EK7     | 40                  | 100:1          | 70-75               | 1.0                   | 200              | Cam      |
| EK8     | 40                  | 100:1          | 80-85               | 0.1                   | 200              | Cam      |
| EK9     | 40                  | 100:1          | 90-95               | 0.1                   | 200              | Cam      |
| EK10    | 40                  | 100:1          | 70-75               | 0.1                   | 200              | PVA      |
| EK11    | 40                  | 100:1          | 70-75               | 0.1                   | 200              | Dekstran |
| EK12    | 40                  | 100:1          | 70-75               | 0.1                   | 200              | Water    |
| EK13*   | 40                  | 100:1          | 70-75               | 0.1                   | 200              | Dekstran |

*Tüm çözeltilerde kloroform kullanılmıştır. (\*) işaretli çözeltilerde ise kloroform ve dikloroetan hacimce yarı yarıya kullanılmıştır.*

### 3.1.4 Elde Edilen Membranların Geçirgenlik Performanlarının Ölçülmesi

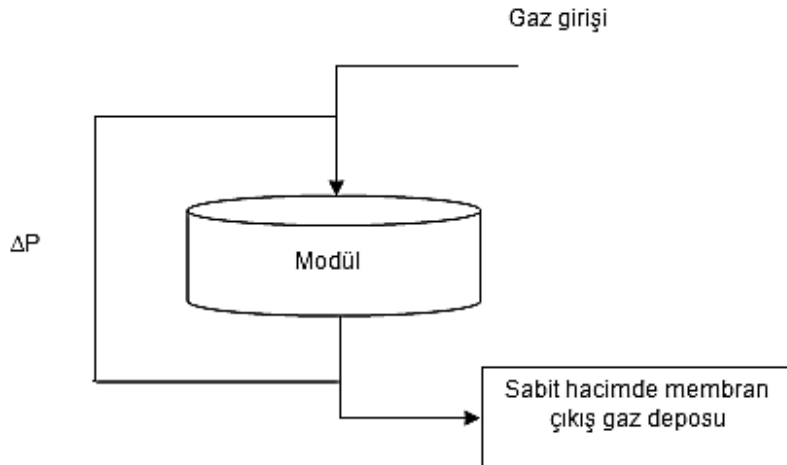
#### İş Paketi 6: Gaz Ayırma Membranların Tek Gaz Geçirgenlikleri ve Gaz Sorpsiyon Kapasitelerinin Ölçülmesi

Üretilen gaz ayırmaya yönelik nanokompozit membranların test edilebilmesi için Şekil 14’de verilen deney düzeneği kullanılmıştır. Bu düzende aynı anda iki farklı membran aynı gaz ayırma işlemi için test edilebilir. Sistem belli bir sıcaklığa sabitlenerek analiz işlemi yapılır. Membranın yerleştirildiği, giriş gazıyla yüzeyin temas etmesini sağlayan ve çıkış gazının vakumla membranın diğer yüzeyinden uzaklaştırıldığı kısım modül olarak adlandırılmaktadır. Giriş gazının beslendiği ve birden fazla gazın da farklı oranlarda gönderildiği bölüm Şekil 14’de belirtilmiştir. Yine bu bölümden vakumla çekilen gaz düzenden uzaklaştırılır. Burada yer alan farklı gazlara bağlı vanalar istenilen oranda açılarak birden fazla gaz geçirgenliği ya da tek bir gaz geçirgenliği de test edilebilmektedir.



Şekil 14. Membran gaz geçirgenlik test düzeneği

Modül çıkışında sabit hacimde Şekil 15’da gösterildiği üzere bir depo bulunmaktadır. Test işlemi sırasında bu kısma dolan gaz miktarı arttıkça basınç da artar. Böylece giriş ve çıkış basınçları zamana bağlı olarak okunur ve basınç farkı zamana bağlı olarak grafiğe aktarılır.

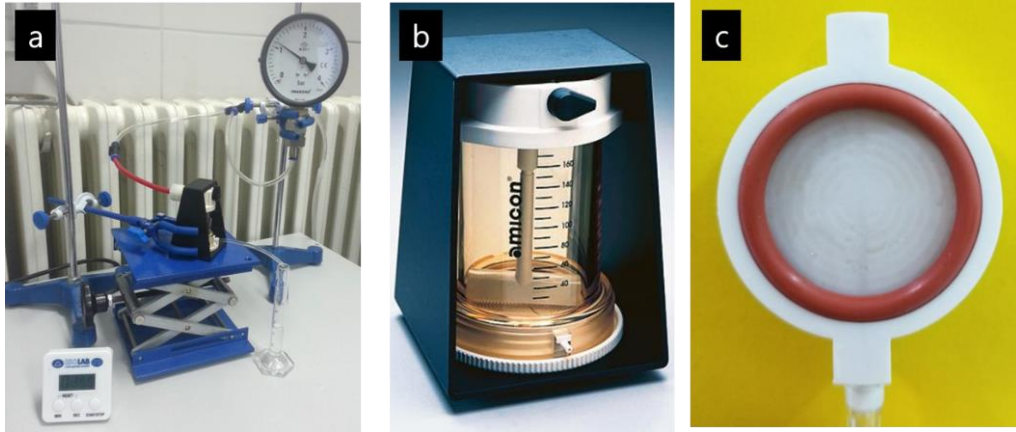


Şekil 15. Modül giriş ve çıkış basınç ölçümü



## İş Paketi 7: Mikroeleklerin Geçirgenlik ve Kirlenme Özelliklerinin Belirlenmesi ve Mikrofiltrasyon Uygulamaları

Elde edilen mikrofiltrasyon membranların su geçirgenlik özellikleri Şekil 16'de verilen kapalı sonlu karıştırmalı hücre kullanılarak 0.5-2.5 bar aralığında besleme basıncında yapılmıştır. Toplanan süzöntü hacmi ve geçen zaman kaydedilmiştir.



Şekil 16. (a) Mikrofiltrasyon test ünitesi, (b) kapalı sonlu karıştırmalı hücre, (c) membran modülü

Ayrıca elde edilen mikrofiltrasyon membranlarından 0.24 mg/ml derişime sahip maya çözeltisi geçirerek mikrofiltrasyon performansları izlenmiştir. UV-Vis spektrofotometre kullanılarak toplanan süzöntü örneklerinin absorbans değerleri ölçülmüştür ve kalibrasyon grafiği kullanılarak konsantrasyonları hesaplanmıştır. İlgili hesaplamalardan ve bulgulardan Bölüm 4'te bahsedilmiştir.

### 3.2 Karakterizasyon Yöntemleri

Zayıflatılmış Toplam Yansıma-Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopi (ATR-FTIR), ölçümleri Shimadzu IRPrestige-21 spektrofotometre cihazı kullanılarak 64 tarama sayısı ile 550-4000 cm<sup>-1</sup> dalga sayıları arası taranmıştır. Raman Spektroskopi ölçümleri Renishaw inVia ekipmanı ile lazer dalga boyu 532 nm'de çalıştırılarak yapılmıştır. X-Işını Kırınım Spektroskopisi (XRD) ölçümleri hazırlanan ince film numunelerin 1.54 Å dalga boyunda Cu anodu taranmasıyla yapılmıştır. GO levhalarının arasındaki uzaklık ise Bragg's yasası kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

$\lambda$ : dalgaboyu (Å)

d: levhalar arası uzaklık (Å)

$\theta$ : kırılma açısı

X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ölçümleri Al-monochromatic X-ray anodu olan monochromatic XPS (SPECS EA 300) cihazı ile genel tarama yapılarak tamamlanmıştır. C1s ve O1s piklerinin dekonvülyasyonu ise Gaussian-Lorentzian korelasyonu ve Shirley background korelasyon metodları izlenerek OriginPro 2016 Peak Fitting yazılımı kullanılarak yapılmıştır. Ultraviyole ve Görünür Işık Absorpsiyon Spektroskopisi (UV-Vis) Shimadzu UV-2550 spectrophotometer cihazı ile quartz küvet kullanılarak yapılmıştır. Termogravimetrik Analiz (TGA) ölçümleri Shimadzu DTG-60H thermal analyzer cihazı ile tamamlanmıştır ve her ölçüm nitrojen altında oda sıcaklığından 600°C'ye kadar 10°C/min bir hızla ısıtılmıştır.

GO boyut ölçümü Dinamik Işık Saçılımı (DLS) yöntemi ile Malvern nanosizer Z series cihazından yapılmıştır. Hazırlanan çözeltilerin konsantrasyonu 0.5 mg/ml'dir. Yüzey morfolojisi alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu ile (FE-SEM, FEI Quanta 400) kullanılarak incelenmiştir. Atomik Güç Mikroskobu (AFM) analizleri ise "tapping mode" programında çalıştırılan AFM Veeco MultiMode V cihazı ile yapılmıştır.

Polimerlerin molekül ağırlığını tayin etmek ve polidispersite indeksini (PDI) belirlemek için Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) Laboratories-GPC 220 cihazı ile yapılmıştır. Elde edilen p(PEGMA) spektroskopik saflıkta THF'de çözülmüş ve manyetik karıştırıcıda 6 saat karıştırılmıştır. 0.2 µ'luk filtreden süzülerek ve GPC kolonundan geçirilmiştir. Sonuçlar Triple Detection Method (UV, RI, Viskozite) ile değerlendirilmiştir.

Yapısal karakterizasyonu tayin etmek için <sup>1</sup>H-NMR Bruker Advanced 400 Mhz spektrometre kullanılmıştır. MestReNova NMR Analysis yazılımı yardımı ile piklerin alan hesaplamaları yapılmıştır ve PEGMA yüzde monomer dönüşümü hesaplanmıştır:

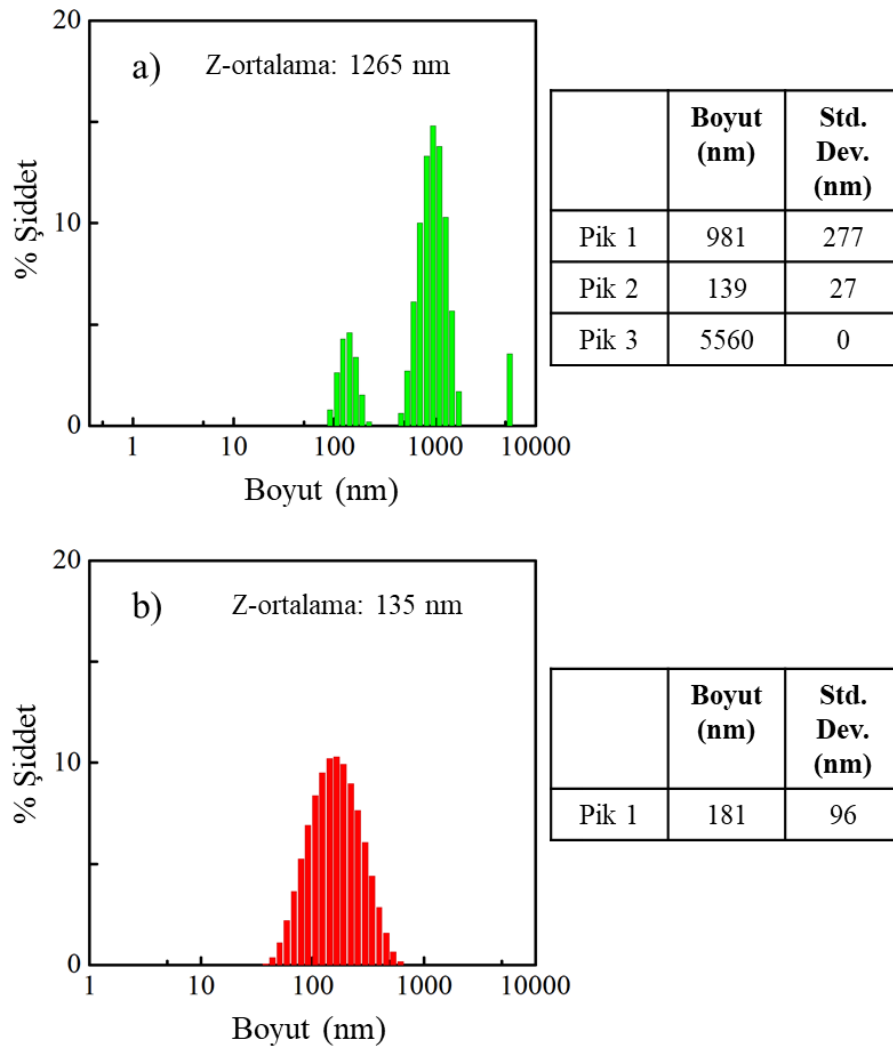
$$\%Dönüşüm: \frac{[polimer]}{[monomer]_0} \times 100$$

Nefes figürü deney düzeneğinde bağıl nem oranı (%RH) higrometre (Extech Instruments IR Thermometer and Humidity Meter RH101) yardımı ile ölçülmüştür.

## 4. Bulgular ve Tartışma

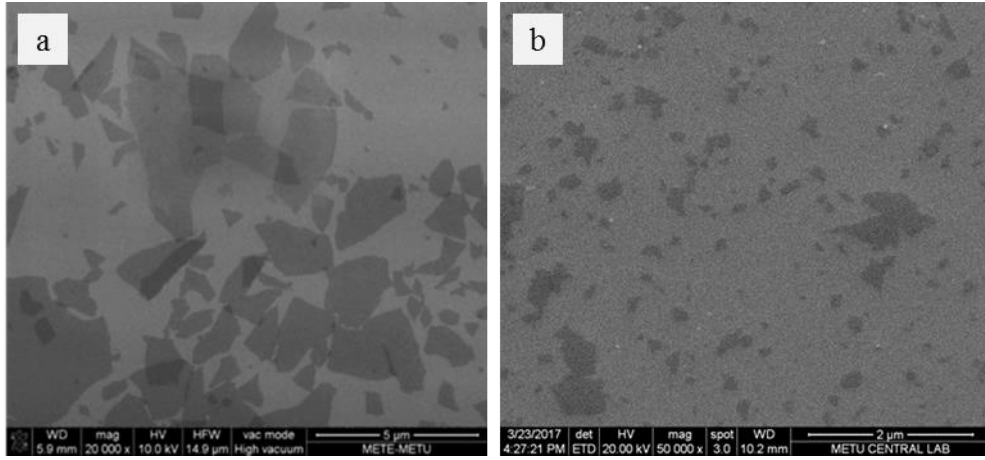
### 4.1. İş Paketi 1: Nanografen Oksit Sentezi ve Karakterizasyonu

Nanografen oksit sentezi ve karakterizasyon çalışmaları planlandığı gibi birinci rapor döneminde tamamlanmıştır. Boyut analizi ise ikinci rapor döneminde tamamlanmıştır ve izlenecek yöntem belirlenmiştir. Nano-GO'nun boyut analizi Dinamik Işık Saçılım Spektrometresi (DLS), Taramalı Işın Mikroskobu (SEM), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) yöntemleri ile yapılmıştır ve bulgular aşağıda tartışılmıştır.



Şekil 17. Elde edilen GO'ya ve nano-GO'ya ait boyut histogramları

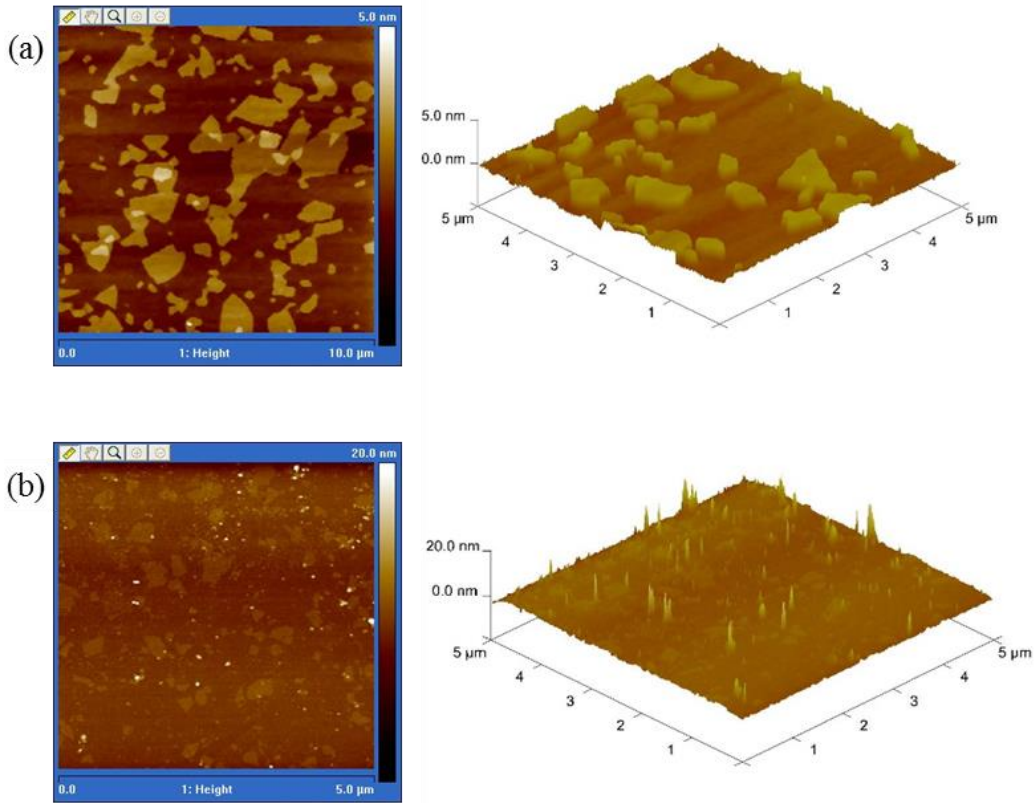
Şekil 17’da verilen DLS histogramlarında GO ve nano-GO levhalarının boyutları karşılaştırılmıştır. Reaksiyon sonrası elde edilen GO levhalarının boyutları geniş bir aralığa yayılıp ortalama olarak 1265 nm; ultrasonikasyon ile boyut küçültme yapılan ve sonrasında santrifüj ile fraksiyonlama ile ayrılan nano-GO levhaları tekil bir dağılım gösterip ortalama parçacık boyutu 135 nm olarak hesaplanmıştır. DLS tekniği küresel parçacıkların oluşturduğu stabil çözeltiler için bir takım varsayımlara ve hesaplamalara dayanmaktadır. Bu göz önünde bulundurularak GO levhalarının boyutu için kolay ve pratik bir yöntem olan DLS analizinden bir fikir sahibi olunmak amacıyla kullanılmıştır. Daha detaylı boyut analizi SEM ile yapılmıştır ve bulgular Şekil 18’de verilmiştir.



Şekil 18. Sentez sonrası elde edilen ilk GO (a) ve sonikasyon sonrası elde edilen nano-GO (b) örneklerine ait SEM görüntüleri. Magnifikasyon değerleri: (a) 20000x; (b) 50000x

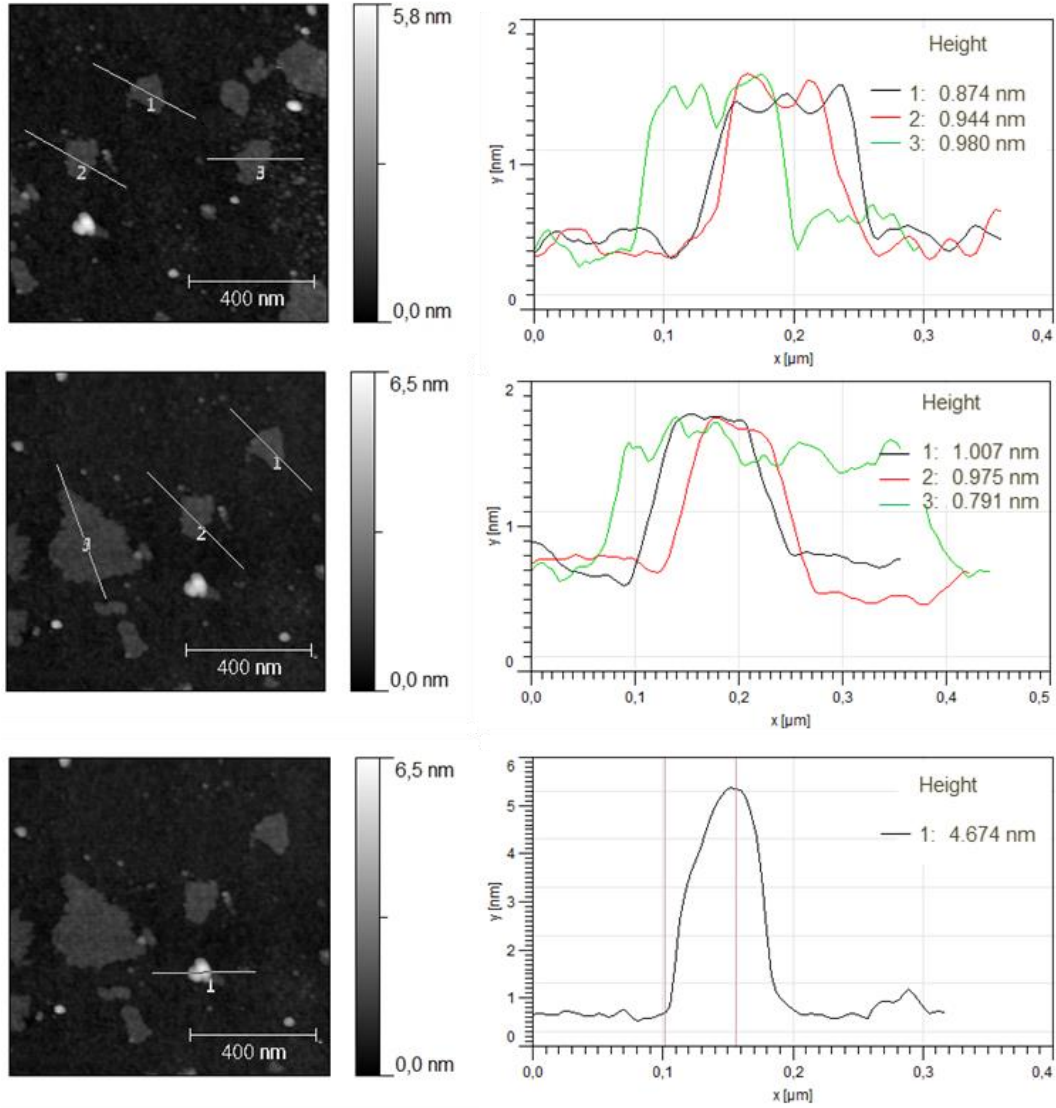
Şekil 18’a bakıldığında grafen oksit levhalarının sonikasyon işlemiyle kırılarak boyutunun küçüldüğü görülmektedir. Şekil 18-a’da sentez sonrası elde edilen ilk grafen oksitin görüntüsüne yer verilmiştir. Burada bazı grafen oksit levhalarının yanal boyutu 4-5 mikron iken sonikasyon sonrasında elde edilen nanografen oksit levhalarının yanal boyutları Şekil 18-b’de mikron mertebesinde nanometre mertebesine indiği gözlemlenmektedir. Aynı şekilde örneklerle ait AFM görüntüleri Şekil 19’de ve nano-GO’ya ait yükseklik profilleri Şekil 20’de verilmiştir.

Atomik kuvvet mikroskop analizi numunenin topografik özelliklerini yüksek çözünürlükte, üç boyutlu görüntülenmesini sağlar. Literatürde yer alan değerlere göre grafen oksitin yanal boyutu nanometreden mikrometreye kadar değişebiliyorken kalınlığı 1 nanometre civarındadır. Şekil 19 incelendiğinde AFM görüntülerinin SEM görüntülerini destekler nitelikte olduğu görülmüştür. 3 boyutlu analiz görsellerine bakıldığında ise çoğu grafen oksit levhasının tekil levhalar halinde bulunduğu görülmektedir.



Şekil 19. Elde edilen nanografen oksit levhalarının yükseklik profilleri

Nano-GO levhalarının 3 boyutlu analizi Şekil 20’de daha detaylı biçimde incelenmiştir. Şekil 19’de görülen örneğin yüzeyinden 1 mikronluk alanlar taranmıştır ve ImagePlus 2.9 programı yardımıyla grafen oksit levhalarının yükseklik profilleri çıkarılmıştır. Yüksekliğin fazla olduğu parlak noktalar 100 nm’den küçük grafen oksit levhaların üst üste binmesi sonucu yığılma oluşturmaktadır. Sonuçlara bakıldığında tekil levhaların yükseklikleri literatürle uyumlu olarak 0.8-1.0 nm aralığında değiştiği görülürken; yığılma yapan grafen oksit levhaların yüksekliği yaklaşık 5 nm civarındadır. Grafen oksit tabakalarının ultrasonikasyon sırasında birbirine yapışmaları kırılma sonucu oluşan görece hidrofobik kenarların etkileşimi sonucu olabilir. Çok küçük boyuttaki birkaç grafen oksitin yapışması ile oluşan bu yapılar küçük boyutları nedeniyle dispers olabilmekte ve çökmemektedirler. Bu nedenle az miktarda görülen bu yığılmaların çalışmaya olumsuz bir etkisi gözlenmemiştir.

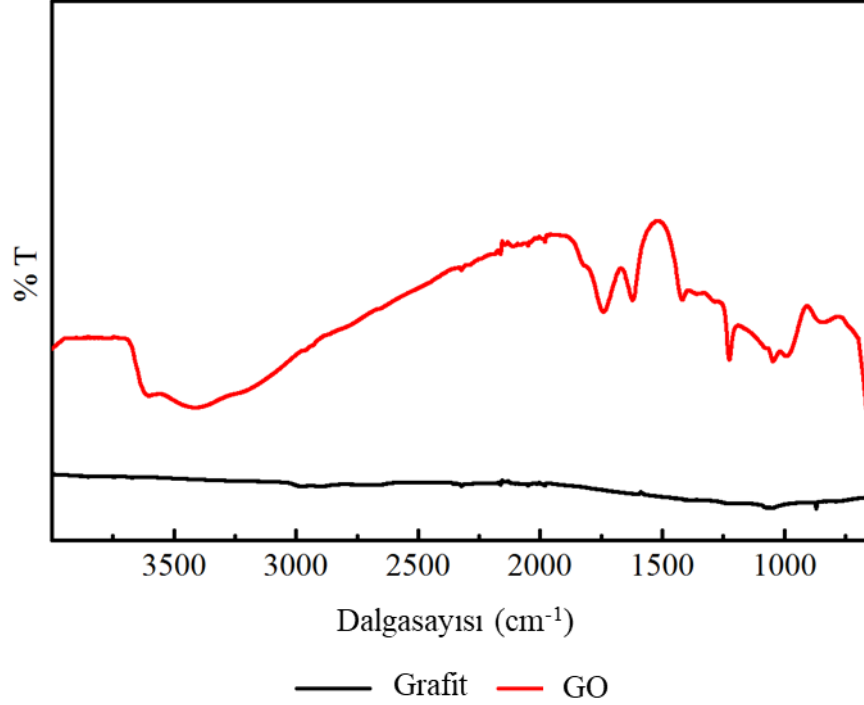


Şekil 20. Elde edilen nano-GO levhalarının yükseklik profilleri

Sonuç olarak sonikasyon işlemi sonrasında grafen oksit levhalarının yanal boyutu küçülmüştür ve nanografen oksit levhaları elde edilmiştir. Üst üste yığılan grafen oksit levhalarının varlığı hazırlanan grafen oksit çözeltilerinde bir sorun teşkil etmemektedir. Elde edilen grafen oksit sulu çözeltileri beklenildiği gibi berrak ve stabildir. Yığılma oluşumunun AFM için örnek hazırlama sırasında meydana gelmiş olma ihtimali de göz önünde bulundurulmalıdır.

Elde edilen nano-GO kimyasal karakterizasyonu için Zayıflatılmış Toplam Yansıma-Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopi (ATR-FTIR), Raman Spektroskopi, Ultraviyole ve Görünür Işık Absorpsiyon Spektroskopi (UV-Vis), X-Işını Kırınım Spektroskopisi (XRD), X Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) yöntemleri ile Termogravimetrik Analiz (TGA) yapılmıştır. Tüm sonuçlar aşağıda yorumlanmıştır.

Şekil 21’da grafit ve elde edilen nano-GO’ya ait FTIR spektroskopi sonuçları verilmiştir. Tablo 3’de ise yapısında bulunan hidroksil, karboksil, epoksi grupları ve bal peteği şeklinde konumlanan karbon atomları varlığından kaynaklanan FTIR pik değerleri verilmiştir.



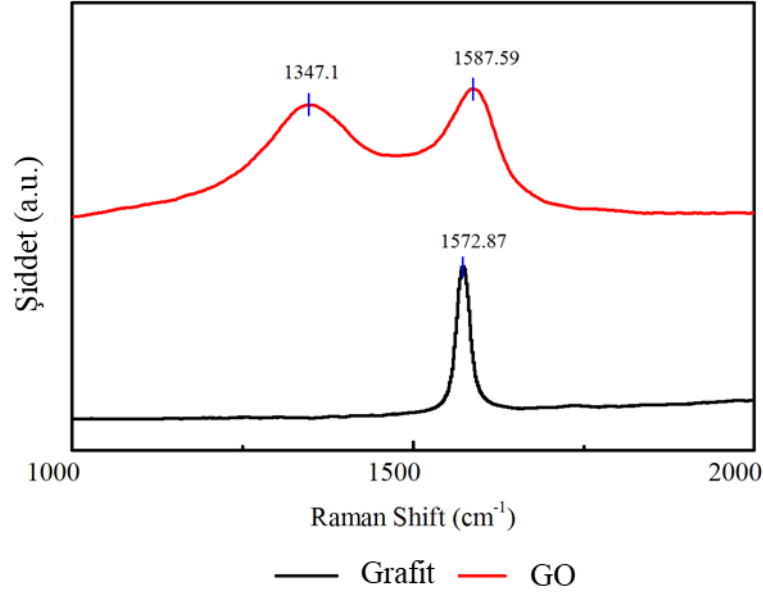
Şekil 21. Grafit ve elde edilen nano-GO’ya ATR-FTIR spektrumu

Tablo 3. Grafen oksit FTIR karakteristik pik değerleri

| Fonksiyonel Gruplar              | Dalgasayısı (cm <sup>-1</sup> ) | Literatür (cm <sup>-1</sup> ) [26] |
|----------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| C=C sp <sup>2</sup> titreşimleri | 1620                            | 1590-1620                          |
| C=O gerilme titreşimleri         | 1740                            | 1720-1740                          |
| C-O titreşimleri                 | 1225                            | 1250                               |
| -OH gerilme titreşimleri         | 3000-3690                       | 3420                               |

Şekil 21’da ve Tablo 3 deki değerler göz önünde bulundurulduğunda grafitin başarılı bir şekilde oksitlendiği ve elde edilen grafen oksitin literatürdeki pik değerleri ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. GO üzerinde bulunan oksijen içeren fonksiyonel gruplarının daha ayrıntılı analizi ise Raman ve XPS yöntemleri ile incelenmiştir. Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi alınabilmektedir. Şekil 22’de verilen Raman spektroskopisine bakıldığında 1350 cm<sup>-1</sup> ve 1600 cm<sup>-1</sup> dolaylarında literatür ile uyumlu D-band ve G-band pikleri görülmektedir [39]. Grafit spektrumunda ise sadece grafitik alan varlığından kaynaklı G-band piki görülmektedir. D-band ise grafitik alanda meydana gelen

sp<sup>3</sup> hibritleşmelerinden kaynaklı bağların varlığından kaynaklanmaktadır. Bu durumda grafitin başarılı bir şekilde oksitlenerek grafen oksit elde edildiği desteklenmiştir.



Şekil 22. Grafite ve elde edilen nano-GO'ya ait Raman spektrumu

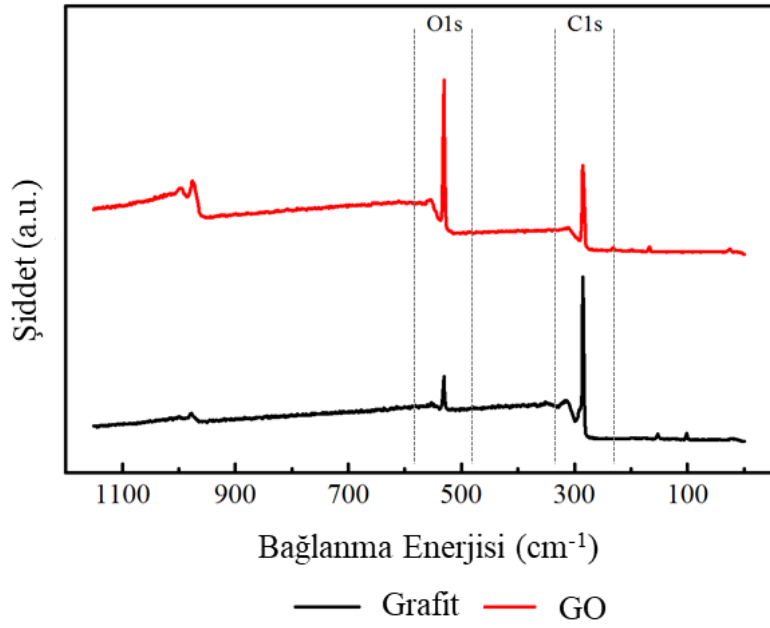
XPS analizinden elde edilen bulgular Tablo 4'te ve Şekil 23'de verilmiştir. X Işını Fotoelektron Spektroskopisi katı materyallerin yüzeyleri hakkında kimyasal bilgi elde etmek için kullanılan gelişmiş bir yüzey analiz tekniğidir. XPS analizi, ATR-FTIR ve XRD analizlerine ek olarak oksijen içeren grupların varlığını göstermek amacıyla yapılmıştır.

Tablo 4. XPS sonucuna göre hesaplanan grafit ve nano-GO için atomik yüzde değerleri

|                | %C   | %O   | %Diğer | C/O |
|----------------|------|------|--------|-----|
| <b>Grafite</b> | 85.9 | 10.7 | 3.4    | 8.0 |
| <b>Nano-GO</b> | 60.8 | 38   | 1.2    | 1.6 |

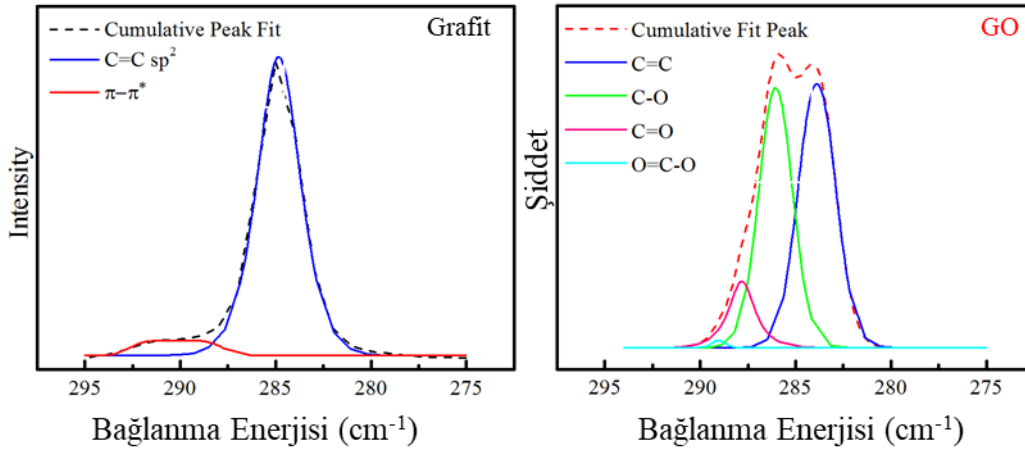
Tablo 2'ye bakıldığında elde edilen grafen oksitin %38'lik bir kısmının oksijen olduğu görülmektedir. C/O oranı ise 1.6 olarak hesaplanmıştır. GO eldesi için Tour yönteminin seçilmesinin nedenlerinden birinin oksitlenme derecesinin yüksek olması olduğundan daha önce bahsedilmişti. Hummer yöntemi kullanarak elde edilen GO için C/O oranı 2.25-2.3 civarlarındadır. Hesaplanan C/O oranı 1.6 olarak hesaplanmıştır ve oksitlenme derecesinin daha yüksek olduğunu kanıtlar nitelikte olup, Tour metoduyla üretilen GO literatür değerleriyle ile de uyumlu olduğu görülmüştür [40].





Şekil 23. Grafite ve elde edilen nano-GO'ya ait X Işını Fotoelektron spektrumu

Şekil 23'de görüldüğü üzere grafen oksitin bağ enerjisine bağlı olarak bağ enerjisi pikleri C ve O sinyallerini yüksek derecede göstermiştir. C=C, C-C ve C-H fonksiyonel gruplarına işaret eden 285 eV bağ enerjisi ile birlikte C sinyalini; C-O ve C=O fonksiyonel gruplarına işaret eden 530 eV bağ enerjisi ile birlikte O sinyalini göstermektedir. C1s ve O1s piklerinin dekonvülyasyonları fonksiyonel grupların niteliksel ve niceliksel olarak analiz etmek için OriginLab 2016 yazılım programı kullanılarak yapılmıştır ve sonuçlar Şekil 24'de verilmiştir.



Şekil 24. Grafite ve nano-GO'ya ait C1s ve O1s piklerinin dekonvülyasyon spektrumları

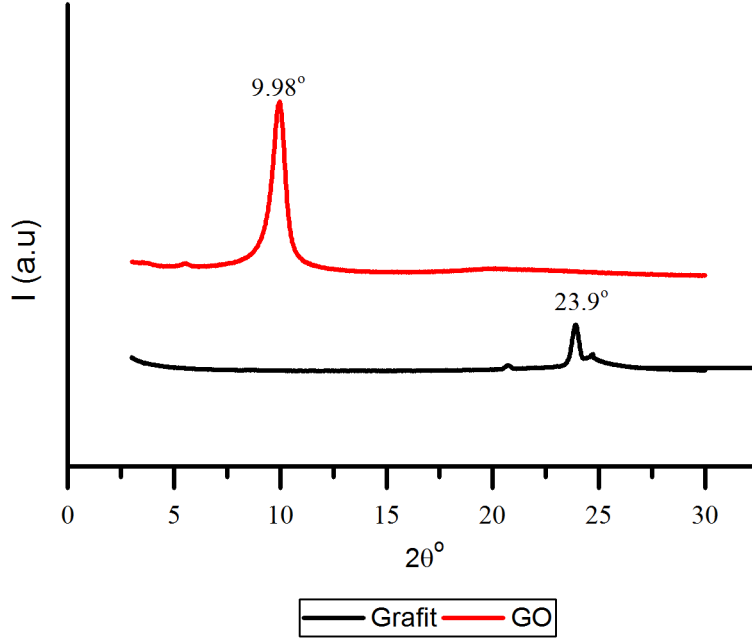
Şekil 24 incelendiğinde grafite örneğine ait dekonvülyasyon grafiği sp<sup>2</sup> hibritleşmesinden ve π-π\* dönüşümünden kaynaklı 2 pik görülmektedir. Öte yandan, GO üzerinde alifatik karbon, hidroksil karbon, karboksilat karbon, karbonil karbon ve epoksiye bağlı karbon yapıların varlığını kanıtlar 4 pike ayrılmıştır. Tablo 5 literatürdeki çeşitli XPS analizlerini inceleyerek

hazırlanmıştır ve GO yapısındaki fonksiyonel gruplarının bağlanma enerjileri içermektedir. Elde edilen verilen ile literatür değerlerinin uyumlu olduğu görülmüştür. Grafiğin altında kalan alanlar fonksiyonel grubun niceliksel varlığı ile ilişkilendirilmektedir. Buna göre GO yapısında bulunan hidroksil gruplarının karboksilik asit gruplarından çok daha fazla olduğu görülmüştür. GO-Br eldesi için hidroksil gruplarının modifikasyonun daha fazla önem teşkil ettiği söylenebilir. Bu durumda GO-Br yalnızca hidroksil gruplarının 2-bromo-2-metilpropiyonil bromür ile modifikasyonundan üretilmesine karar verilmiştir. Literatüre bakıldığında yalnızca hidroksil gruplarının modifikasyonu ile edilen GO-Br'nin ATRP uygulamalarına sıkça rastlanmaktadır [41]–[44].

Tablo 5. Literatürdeki fonksiyonel grupların bağlanma enerji değerleri

| Bağlanma Enerjisi (eV) | C=C   | C-O   | C=O   | O=C-O | Ref. |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|------|
|                        | 284.8 | 286.3 | 287.2 | 288.4 | [45] |
|                        | 284.6 | 285.8 | 287.1 | 289.1 | [46] |
|                        | 284.8 | 286.4 | 287.8 | 289.9 | [47] |
|                        | 284.8 | 286.2 | 287.8 | 289.0 | [48] |
|                        | 284.4 | 286.2 | 286.2 | 288.0 | [49] |
|                        | 284.6 | 286.6 | 287.8 | 288.9 | [26] |

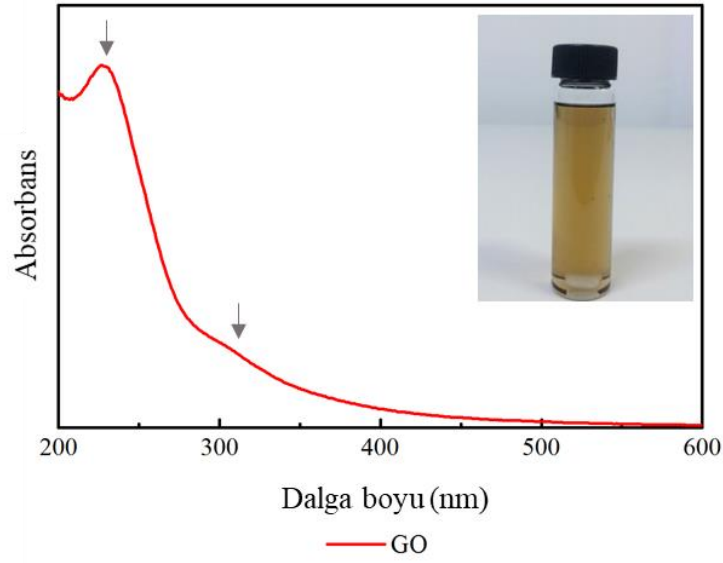
X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Bu çalışmada XRD analizi GO tabakaları arasındaki uzaklığı belirlemek için yapılmıştır. X-Ray anodu olarak bakır (Cu) kullanılmıştır ( $\lambda$ , 1.54 Å). Tarama 1°/dakika tarama hızı ile 3° -30° (2 $\theta$ ) arasında yapılmıştır. Şekil 25'te verilen grafik değerlendirildiğinde 2 $\theta$  değeri grafit için yaklaşık 24° iken grafen oksit için yaklaşık 10°'dir. Bu değerleri ve 'Bragg Yasası' kullanılarak grafit ve GO için tabakalar arası uzaklık sırasıyla 0,37 nm ve 0,88 nm hesaplanmıştır. Bu veriler değerlendirildiğinde oksitlenmenin derecesine bağlı olarak grafit tabakaları arasında oluşan fonksiyonel gruplar nedeniyle grafen oksit tabakaları arasındaki uzaklığın grafitte göre arttığı sonucuna ulaşılabilir.



Şekil 25. Grafit ve elde edilen nano-GO'nun XRD spektrumu

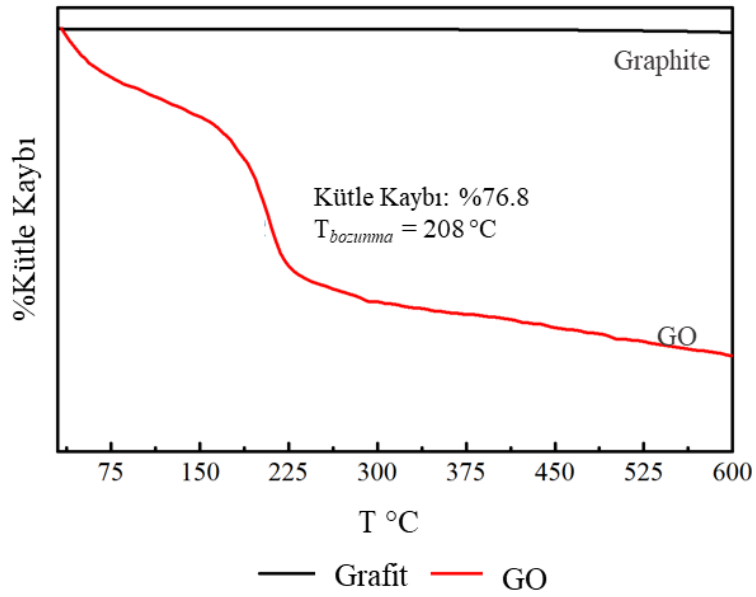
Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopisi bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek yüzeyinden yansıtıldıktan sonraki azalmasının ölçülmesidir. Birçok molekül UV veya görünür dalgaboylarını soğurur ve farklı moleküller farklı dalga boylarını soğururlar. Bir absorpsiyon (soğurma) spektrumu molekülün yapısını gösteren birçok soğurma bantlarından oluşmaktadır. Bu çalışmada UV/Vis analizi 200-800 nm aralığında Shimadzu UV-2550 kullanılarak yapılmıştır. Literatür taraması yapıldığında grafen oksitin UV/Vis spektroskopunda 200-250 nm dolaylarında bir pik ve 300 nm dolayında bir omuz verdiği görülmüştür[26].

Şekil 26'te verilmiş olan UV/Vis spektroskopisi analizi incelendiğinde elde edilen nano-GO'nun 230 nm dalga boyunda karakteristik bir pik ve 300 nm dalga boyunda bir omuz verdiği görülmüştür.



Şekil 26. Elde edilen nano-GO'nun UV/Vis spektrumu

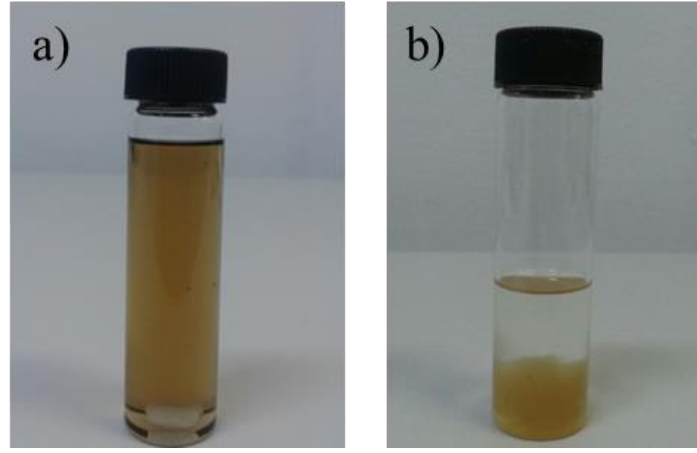
Termogravimetrik analiz numunede sıcaklığın ve zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybı ve kazanımlarının belirlenmesi amacı ile yapılmıştır. Analiz 25 °C-600 °C sıcaklık aralığında 10 °C/ dakika hızı ile azot atmosferi altında analiz edilmiştir. Şekil 27'da yer alan sonuçlara göre 100 °C civarında gerçekleşen kütle kaybının grafen oksit hidrofilik yapısı sebebiyle adsorb ettiği su moleküllerinin buharlaşması sonucu olduğu, 200 °C den sonra yaşanan büyük miktardaki kütle kaybının ise grafen oksit içerisinde yer alan fonksiyonel grupların bozunmasından dolayı olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca analiz sonuçları literatür sonuçları ile de uyum içindedir [31].



Şekil 27. Grafitin ve elde edilen nano-GO'nun TGA termogramı

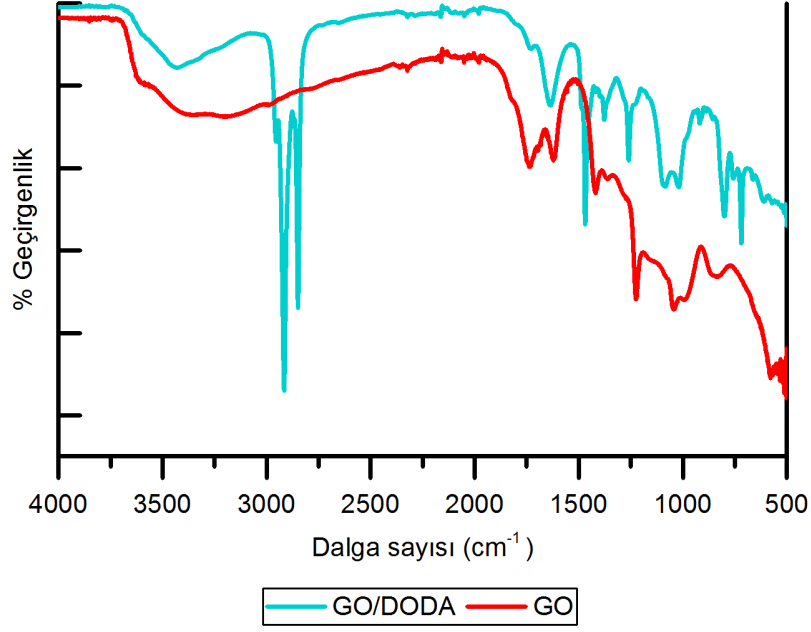
#### 4.2. İş Paketi 2: Grafen Oksitin Kompleks Oluşturma Yolu ile Organik Çözücülerde Çözünmesinin Sağlanması

Bölüm 3.1.2’de anlatıldığı üzere elde edilen GO-DODA kompleksinin kloroformda hazırlanan bir çözeltisini Şekil 28 (a)’da görülmektedir. Buna göre GO kloroform içinde dispers olamazken; GO/DODA kompleksi kloroformda stabil ve berrak bir çözelti oluşturmaktadır. Elde edilen kompleksin ATR-FTIR, termogravimetrik analizi (TGA), X-ışını kırınım spektroskopisi (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizleri ile karakterizasyonu tamamlanmıştır.



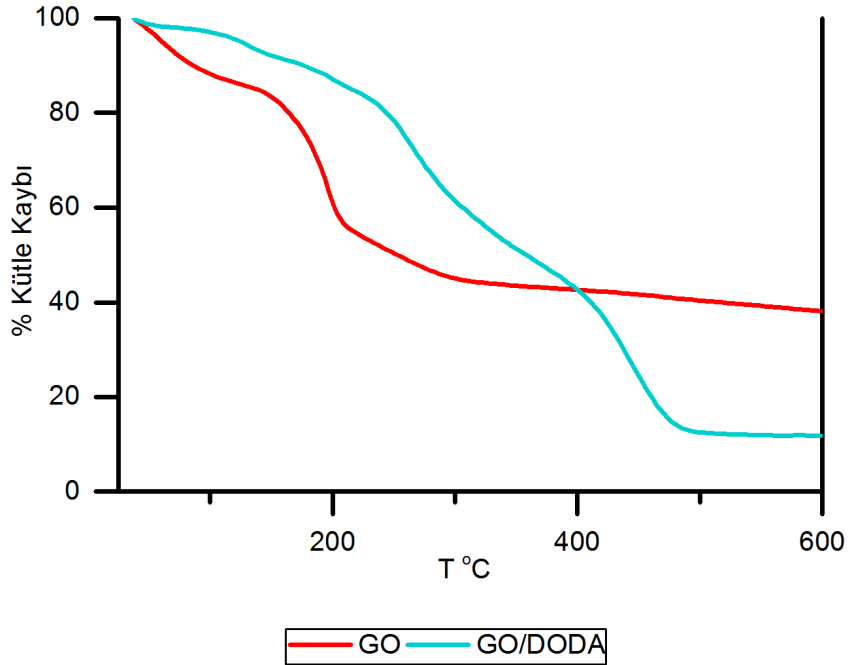
Şekil 28. (a) GO/DODA-kloroform çözeltisi ve (b) GO-kloroform çözeltisi

Şekil 29’da elde edilen GO’ya ve GO-DODA’ya ait ATR FTIR spektrumları verilmiştir. Buna göre, yaklaşık  $3000\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında görülen alifatik C-H titreşimlerinin grafen oksite ait hidrofilik yüzeylerin hidrofobik alkil zincirleri tarafından modifiye edildiğini ve kompleksin başarılı bir şekilde elde edildiğini göstermektedir.



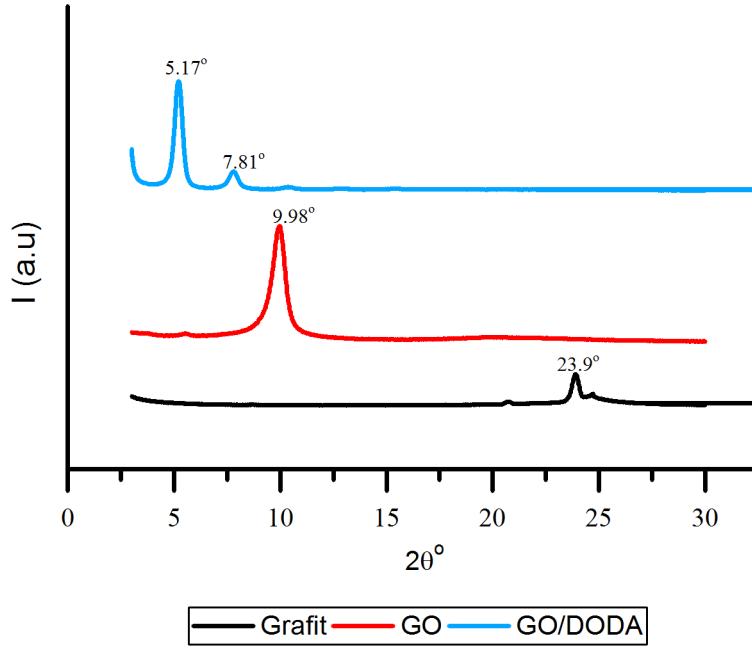
Şekil 29. Elde edilen nano-GO ve GO/DODA kompleksinin ATR-FTIR spektrumu

Şekil 30'de elde edilen GO-DODA kompleksine ait TGA termogramı verilmiştir. GO üzerindeki karboksilik asit gruplarına bağlanan kütlece daha büyük olan alifatik alkil grupları sebebi ile elde edilen yeni üründe bozunma sıcaklığı artmıştır. Ayrıca meydana gelen kütlece yüzde değişim GO'ya göre daha fazladır.



Şekil 30. Elde edilen nano-GO ve GO/DODA kompleksinin TGA termogramı

XRD analizi GO/DODA tabakaları arasındaki uzaklığı belirlemek için yapılmıştır. Tarama 1°/dakika tarama hızı ile 3°-30° (2θ) arasında yapılmıştır. Şekil 31’de verilen grafik değerlendirildiğinde GO/DODA için 2θ değeri yaklaşık 5° ve yaklaşık 8° olan pikler için ‘Bragg Yasası’ kullanılarak GO/DODA tabakalar arası uzaklık sırasıyla 1.71 ve 1.13 nm hesaplanmıştır. Bu değerler beklendiği gibi yapılan modifikasyon sonucu GO’nun tabakalar arasındaki uzaklığını artırdığını göstermektedir. Şekil 31’de, iki farklı pikin çıkması yapılan modifikasyon sonucu birden fazla kristal yapı oluştuğunu işaret etmektedir.



Şekil 31. Elde edilen nano-GO ve GO/DODA kompleksinin XRD spektrumu

Elde edilen GO/DODA kompleksinin elementel içeriğini belirlemek için XPS yöntemi kullanılmıştır. Sonuçlar Tablo 6’da verilmiştir.

Tablo 6. Grafit ve grafen oksit ve GO/DODA için atomik yüzde değerleri

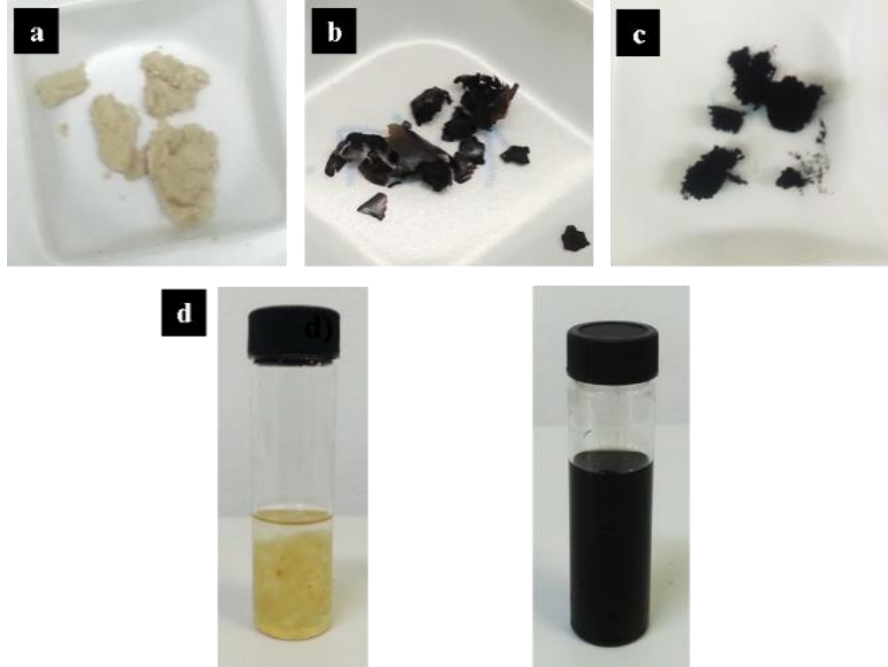
| %Element     | %Cs1 | %Os1 | %S2p | %Cl2p | %Ns1 | %Sip2 |
|--------------|------|------|------|-------|------|-------|
| Grafit       | 91.8 | 6.4  | 1.7  | 0.1   | -    | -     |
| Grafen Oksit | 61.0 | 37.1 | 1.6  | 0.3   | -    | -     |
| GO/DODA      | 74.9 | 18.7 | -    | -     | 0.9  | 5.6   |

Dimetildioktadesil amonyum bromür yapısında ( $C_{38}H_{80}BrN$ ) fazlaca karbon ve azot bulundurmaktadır. Tablo 6’da yer alan değerler göz önünde bulundurulduğunda yapılan

kompleksin grafen oksite göre daha fazla karbon bulundurduğu görülmektedir. Ayrıca GO için 2.25-2.30 civarlarında olan C/O oranı GO/DODA için 4.01 olarak hesaplanmış ve bu da beklendiği gibi C/O oranının arttığını göstermektedir. Ek olarak analiz sonuçlarında grafit ve grafen oksit yapısında görülmeyen azot GO/DODA'nın yapısında DODA'dan gelen azot miktarı ile açık bir şekilde görülmektedir. Silisyum pikinin çıkması ise kompleksin analize cam üzerine kaplanarak gitmesi ile ilgili olup, cam yüzeyinden gelen silisyum tarafından oluşmaktadır.

#### 4.3. İş Paketi 3: Polimer Aşılınmış Grafen Oksit Elde Edilmesi

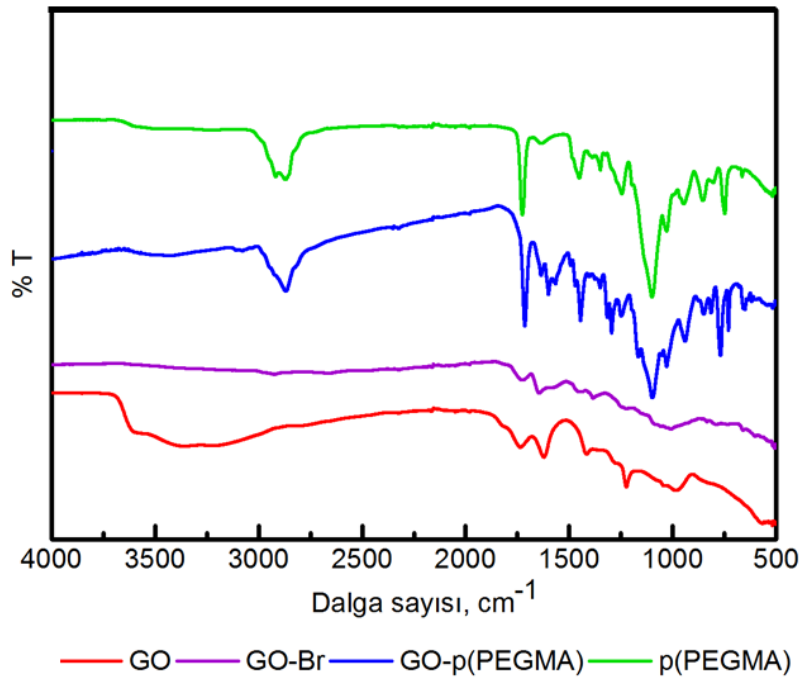
GO üzerindeki karboksilik asit ve hidroksil gruplarının niceliksel analizi XPS verilerinin dekonvolasyonu ile yapılmış ve Şekil 24'te verilmiştir. Buna göre hidroksil gruplarının sayıca varlığı diğer gruplardan daha fazladır. GO-Br eldesi için hidroksil gruplarının modifikasyonun daha fazla önem teşkil ettiği söylenebilir. Bu durumda GO-Br yalnızca hidroksil gruplarının 2-bromo-2-metilpropionil bromür ile modifikasyonundan üretilmesine karar verilmiştir. Şekil 32'de elde edilen GO ve türevlerine ait fotoğraflarla beraber GO-kloroform karışımı ve GO-p(PEGMA)-kloroform çözeltisi verilmiştir. Görüldüğü üzere GO-p(PEGMA) kloroform içerisinde homojen bir dağılım göstererek stabil bir çözelti oluşturmuştur. Böylece GO'nun bazı organik çözücülerdeki çözünürlüğü iyileştirilmiştir.



Şekil 32. (a) nano-GO (b) GO-Br, (c) poli(PEGMA) aşılınmış GO örneklerine ait fotoğraflar ve (d) GO-kloroform (sol taraf) karışımının GO yüzeyine p(PEGMA) aşılınarak stabil bir çözelti eldesi(sağ taraf)

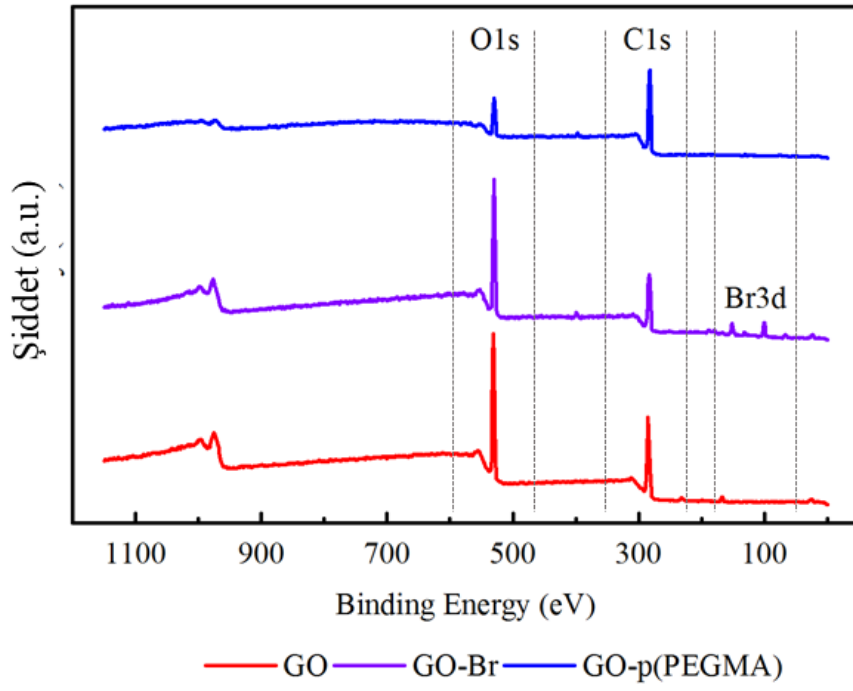


Şekil 33'da mor renk ile verilen GO-Br FTIR spektrumu incelendiğinde GO üzerinde görünen  $3500\text{ cm}^{-1}$  civarlarındaki OH fonksiyonel grubunun varlığından kaynaklı geniş tabanlı pikin kaybolduğu görülmektedir. GO üzerindeki hidroksil grupları polimer başlatıcısı ile başarı ile modifiye edilmiştir. Şekil 33'da ayrıca p(PEGMA) ve GO-p(PEGMA) ürünlerine ait FTIR spektrumları da görülebilir. p(PEGMA) spektrumunda  $1000\text{-}1320\text{ cm}^{-1}$  aralığında C-O eter bağının varlığından kaynaklı oldukça keskin bir pik, C=O ester gruplarından kaynaklı  $1750\text{-}1735\text{ cm}^{-1}$  aralığında bir pik ve alkil gruplarının varlığından kaynaklı başka bir pik ise  $2750\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  aralığında görülmektedir. Bahsi geçen bu 3 pik GO-p(PEGMA) örneğinde mevcuttur ve ATRP reaksiyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini kanıtlar.



Şekil 33. Elde edilen GO, GO-Br e GO-p(PEGMA) ürünlerine ait FTIR spektrumları

Elde edilen GO, GO-Br ve GO-p(PEGMA) ürünleri için içerdiği fonksiyonel grupları analiz etmek için XPS yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 7'de ve Şekil 34'de verilmiştir. Şekil 34'de XPS spektrumları verilmiştir. GO-Br spektrumu yapısına bağlanan polimerizasyon başlatıcısından kaynaklı brom piki görülmektedir. Görülen brom piki polimerizasyon başlatıcısının grafen oksit üzerine başarılı bir şekilde bağlandığına işaret etmektedir. Tablo 7'da yüzdece atomik kütle ve C/O oranları verilmiştir.

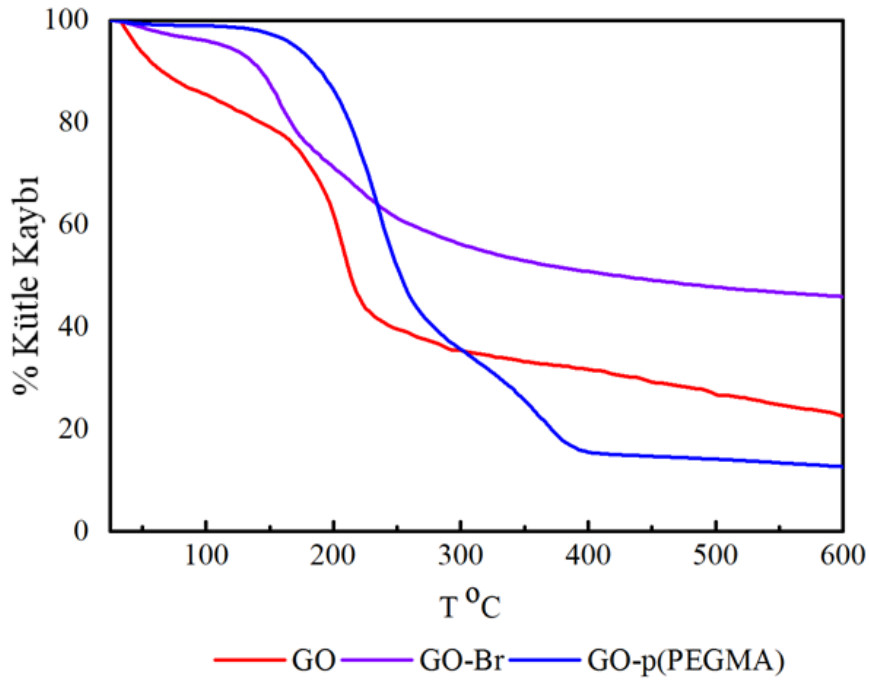


Şekil 34. Elde edilen nano-GO, GO-Br ve GO-p(PEGMA) ürünlerine ait XPS spektrumları

Tablo 7. Elde edilen GO, GO-Br e GO-p(PEGMA) ürünlerinin yüzde kütlece atomik ağırlıkları

|                    | %C   | %O   | %N  | %Br | %Diğer | C/O  |
|--------------------|------|------|-----|-----|--------|------|
| <b>GO</b>          | 60.8 | 38   | -   | -   | 1.2    | 1.60 |
| <b>GO-Br</b>       | 51.7 | 38   | 2   | 0.6 | 7.6    | 1.36 |
| <b>GO-p(PEGMA)</b> | 81.7 | 15.7 | 2.1 | -   | 0.5    | 5.20 |

Tablo 7’den grafen oksit üzerindeki grupların modifikasyonu ile meydana gelen C/O oranının değişimi görülebilir. Bu değişim aynı zamanda TGA ile de incelenmiştir ve sonuçlar Şekil 35’de ve Tablo 8’de verilmiştir.



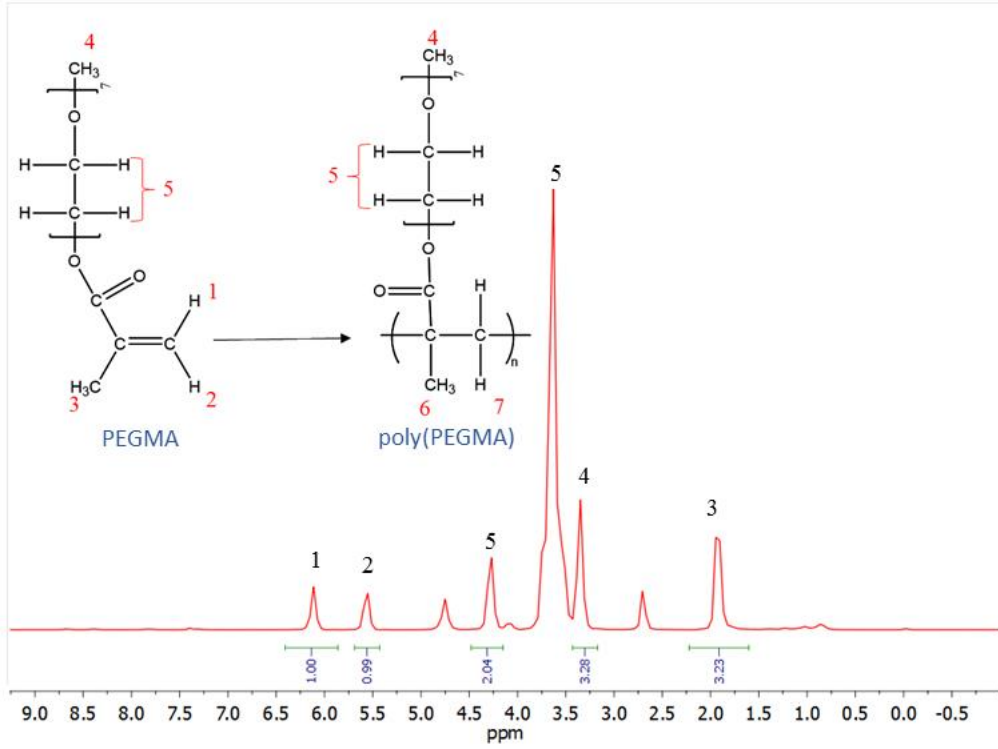
Şekil 35. Elde edilen nano-GO, GO-Br ve GO-p(PEGMA) örneklerinin TGA termogramları

GO'nun üzerindeki kütlece hafif hidroksil gruplarını daha ağır olan polimer başlatıcısıyla modifiye edilmiştir ve daha sonra ise bu kısımlara uzun polimer zincirleri bağlanmıştır. Buna bağlı olarak GO ve modifikasyonlarının sıcaklıkla olan değişimi Şekil 35'deki gibi bir trend izlemiştir. Literatüre bakıldığında p(PEGMA) için bozulma sıcaklığı 350 °C civarlarında olduğu görülmüştür [50]. Elde edilen GO-p(PEGMA) için sonuçlar literatür ile uyumludur.

Tablo 8. GO, GO-Br and GO-poly(PEGMA) için TGA sonuçları

|                                | GO     | GO-Br            | GO-p(PEGMA)      |
|--------------------------------|--------|------------------|------------------|
| <b>T<sub>bozunma.</sub> °C</b> | 208.65 | 156.51<br>218.87 | 236.62<br>363.23 |
| <b>% Kütle Kaybı</b>           | 77     | 54               | 87               |

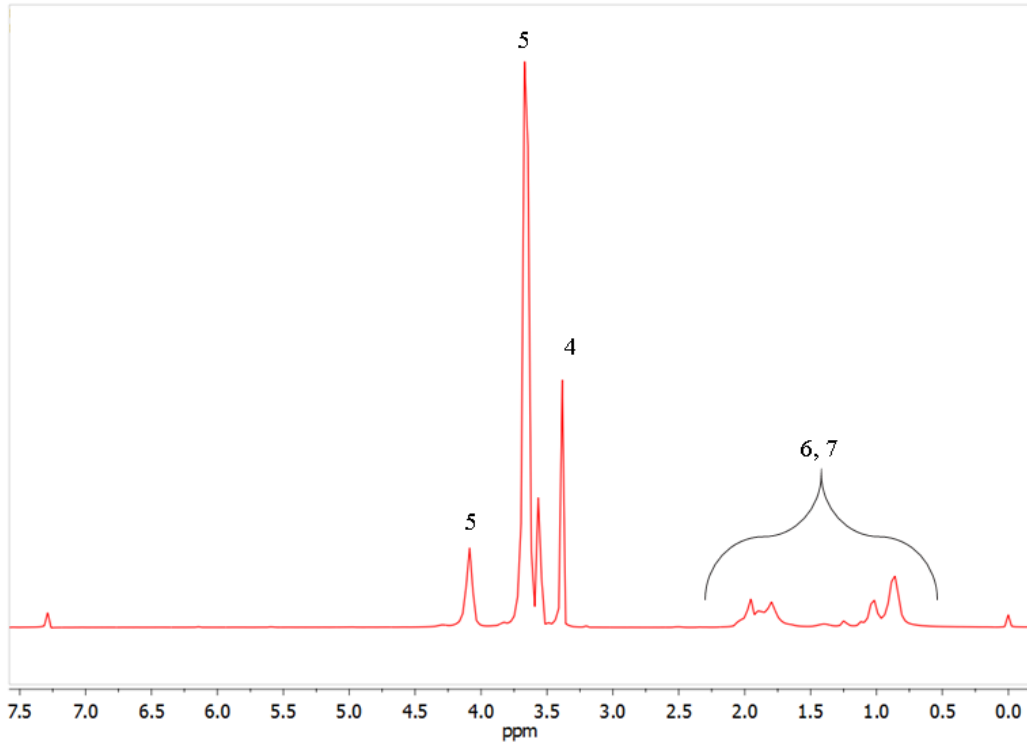
Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi belli bir frekansta atomların çekirdeklerinin yaptığı elektromanyetik radyasyonun absorblanması yolu ile sentezlenen polimerin kimyasal yapısı hakkında bilgi edinmek için kullanılmıştır. Elde edilen p(PEGMA)'nın yapısı incelenmiştir ve PEGMA monomer dönüşümünün yüzdesi hesaplanmıştır. Sonuçlar Şekil 36'de ve Şekil 37'de verilmiştir.



Şekil 36. ATRP sonrası elde edilen PEGMA ve p(PEGMA) karışımının  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

Şekil 36'de PEGMA monomerine ve poli(PEGMA)'ya ait kloroform-d'de hazırlanmış çözeltisinin proton NMR spektrumları verilmiştir. İlgili pikler ve bu piklere karşılık gelen sinyaller şekil üzerinde gösterilmiştir. PEGMA monomeri için vinil protonları 5.8 ve 6.15 ppm'de pik vermiştir. 1.96 ve 3.39 ppm'de görülen pikler ise metil grubunun protonundan kaynaklanmaktadır. 4.5-3.5 aralığında görülen yoğun pikler ise metilen grubu protonlarından kaynaklanmaktadır. Piklerin altında kalan alanlar hesaplanarak, yüzde monomer dönüşümü 70 dolaylarında hesaplanmıştır.

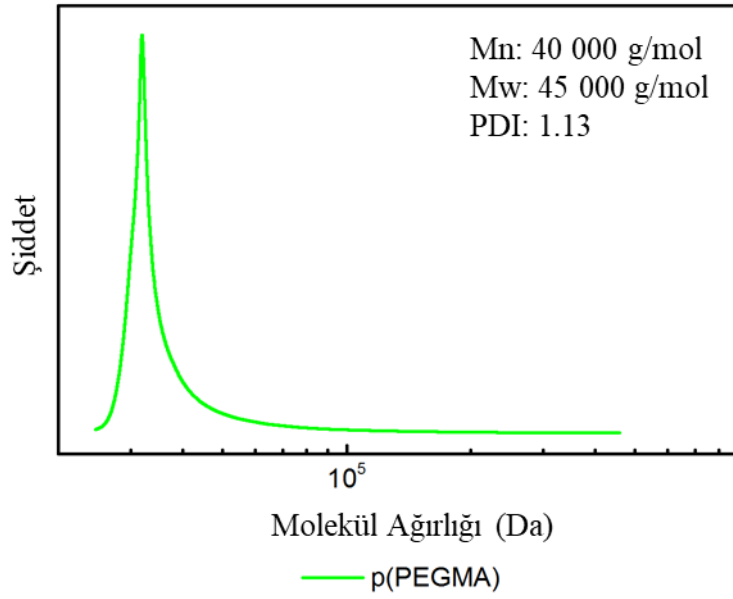
Şekil 37'de saf p(PEGMA)'ya ait proton NMR spektrası verilmiştir. Monomere ait olan Şekil 36'de belirtilen 1 ve 2 numaralı pikler p(PEGMA)'da polimerleşmeye bağlı olarak görülmemektedir. Onun yerine 6 ve 7 numaralı protonlardan kaynaklı 0.5-2.0 ppm aralığında bulunan pikler görülmektedir. Ayrıca 3.5-4.5 arası görülen metilen protonlarından kaynaklı piklerin şiddetinin arttığı da gözlemlenmektedir.



Şekil 37.Elde edilen saf p(PEGMA) örneğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) polimerlerin molekül ağırlığını tayin etmek ve polidispersite indeksini (PDI) belirlemek için yapılmıştır. Bu yöntemde polimer çözeltisi gözenekli malzemeler ile dolgulı bir kolondan geçirilir ve kolon içinde kaldığı zamana göre sonuçlar analiz edilir.

GO üzerine bağlanan p(PEGMA) zincirlerinin molekül ağırlığını tayin etmek için ATRP sırasında ortama “sacrificial initiator” (EBiB) eklenmiştir. Polimerizasyon sonucunda elde edilen serbest p(PEGMA) zincirleri ile GO üzerinde bulunan p(PEGMA) zincirlerinin benzer özelliklere sahip olacakları beklenilmektedir. Elde edilen p(PEGMA) spektroskopik saflıkta THF’de çözülmüş ve manyetik karıştırıcıda 6 saat karıştırılmıştır. 0.2 µ’luk filtreden süzülerek ve GPC kolonundan geçirilmiştir. Sonuçlar Triple Detection Method (UV, RI, Viskozite) ile değerlendirilmiştir ve Şekil 38’de verilmiştir.



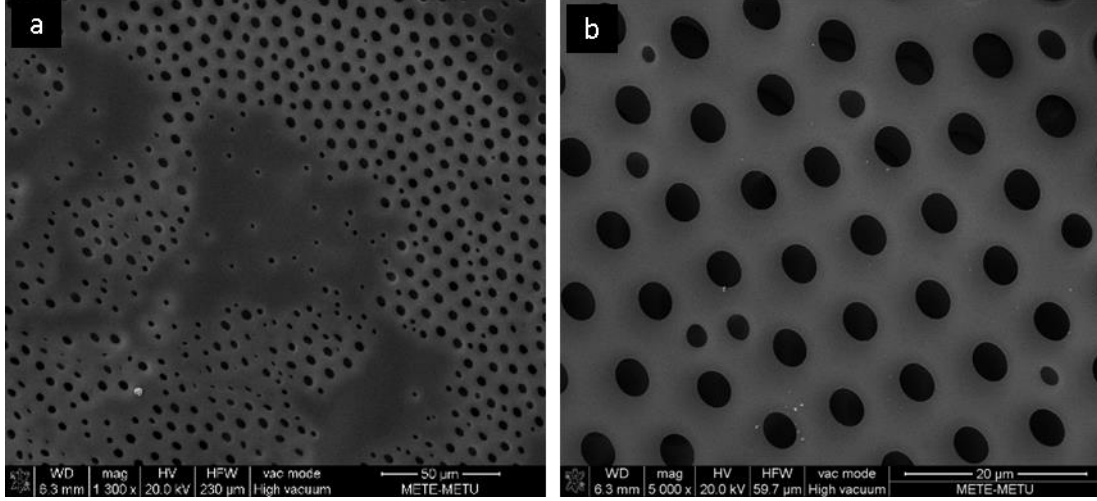
Şekil 38. p(PEGMA)'ya ait GPC sonuçları

Atom transfer radikal polimerizasyonu kontrollü bir mekanizmaya sahip olduğu için üretilen polimer zincirlerinin uzunluklarının birbirine yakın olması beklenmektedir. Kolondan çıkan polimer zincirlerinin molekül ağırlıklarının farklılıklarına göre toplanan sinyal tek bir keskin pik halindedir ve beklenildiği gibi elde edilen polimer zincir uzunluklarının birbirine oldukça yakın olduğunu gösterir. Ayrıca polidispersite indeksi 1.13 olarak hesaplanmıştır ve ağırlıkça ve sayıca hesaplanan ortalama molekül ağırlıklarının başarılı bir ATRP sentezinden beklendiği gibi birbirine yakın oldukları görülmüştür. PDI değerinin 1.20'nin altında olması çoğu bilim insanı tarafından kontrollü bir polimerizasyon gerçekleştiğinin belirtisi olarak görülmektedir.

#### 4.4.İş Paketi 4: Nefes Figürü Yöntemi ile Nanokompozit Gaz Ayırma Membranlarının Üretimi

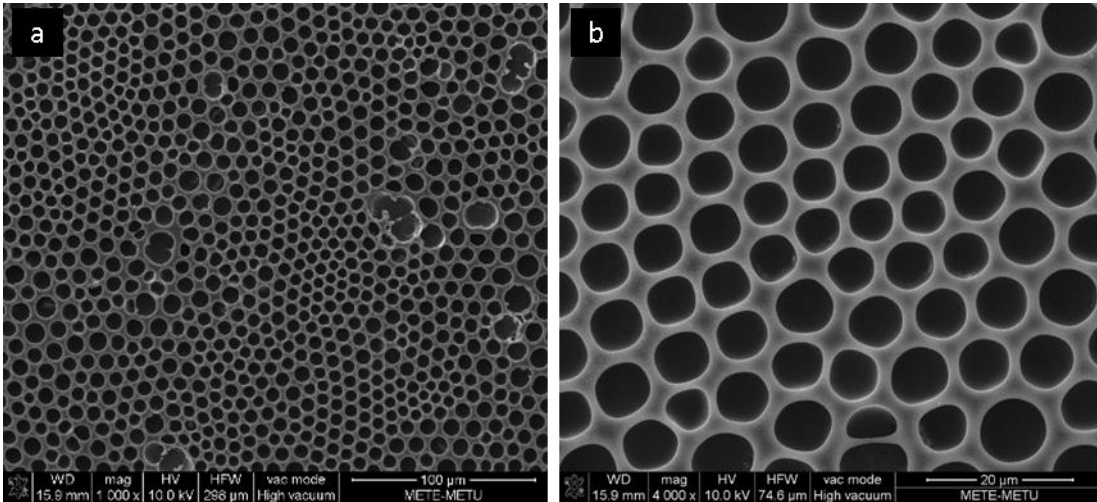
Birinci ve ikinci ara rapor dönemlerinde ön çalışmalar yapılarak polimer derişimi, GO/DODA miktarı, dökülen çözelti hacmi, gönderilen havanın bağıl nem oranı ve debisi parametreleri değişiminin gözenek oluşumuna etkisi incelenmiştir. Final raporu döneminde ise dökülen polimer hacmi artırılarak daha büyük membran yüzey alanı elde etmeye yönelik çalışmalar tamamlanmıştır. İş paketi 4 için değiştirilen parametreler ile yapılan Nefes figürü çalışmaları Bölüm 3.1.3'de yer alan Tablo 1'de verilmiştir.

Şekil 39 polisülfon-kloroform karışımından elde edilen polimer yüzeyin SEM görüntüleri içerir. Görüldüğü üzere yüzeyde gözenek oluşumu düzensiz ve kontrolsüz bir biçimde oluşmuştur. GO/DODA eklenmesiyle beraber gözenek oluşumu iyileştirilmiştir. Fakat çalışmanın bu ayağı için asıl gelişim GO/DODA-PSF-kloroform çözeltisine diklorometan eklenmesiyle elde edilmiştir. Sonuçlar Şekil 40'da verilmiştir.



Şekil 39. SD1 örneğine ait yüzey görüntüleri. 10 mg/ml Polisülfon/Kloroform; Nemli Hava: 0.1 L/dk; Substrat: Cam, Süre:180 saniye. ((a) 1300x ve (b) 5000x magnifikasyon)

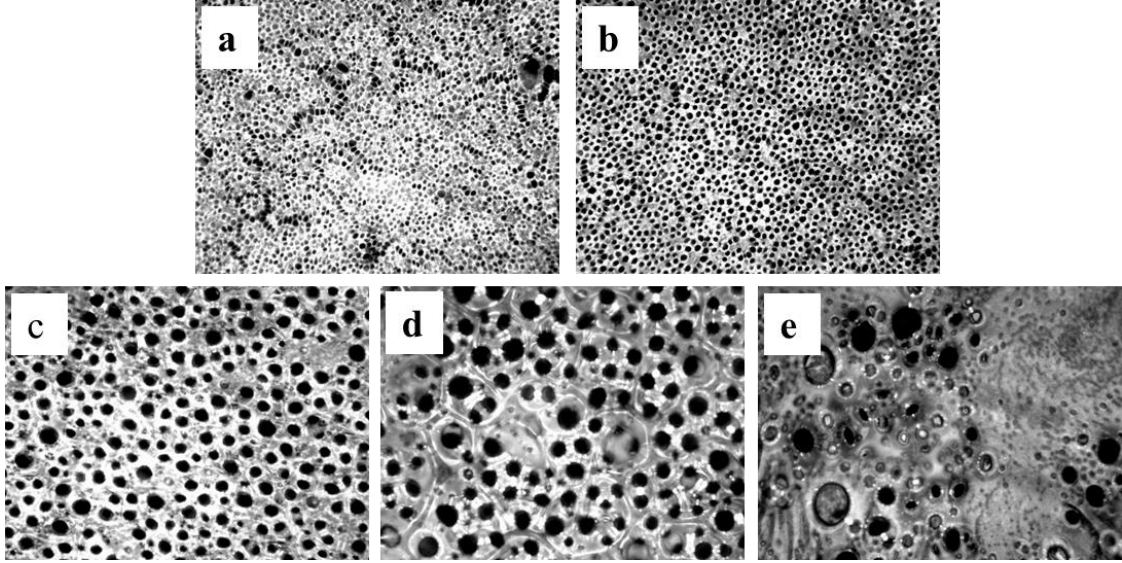
Eşit hacimde karıştırılan 10 mg/ml Polisülfon-Diklorometan ve 0.5 mg/ml GO/DODA-Kloroform çözeltisinden SD1 ile aynı şartlar altında elde edilen polimerik yüzeyde gözenek oluşumu tüm yüzeye dağılmışken gözenek boyutlarında farklılık görülmektedir.



Şekil 40. SD2 örneğine ait yüzey görüntüleri. 10 mg/ml Polisülfon/Diklorometan; 0.5 mg/ml GO-DODA/Kloroform; Nemli Hava: 0.1 L/dk; Substrat: Cam, Süre:180 saniye. ((a) 1000x ve (b) 4000x magnifikasyon)

Deney düzeniğinde meydana gelen gelişimler ve projenin bu kısmı için bursiyer değişimi sebepleri ile GO/DODA eklenmesinin gözenek oluşumuna etkisi döner platform kullanılarak

tekrarlanmıştır ve elde edilen polimer yüzeyler mikroskop yardımı ile incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 41’de verilmiştir.

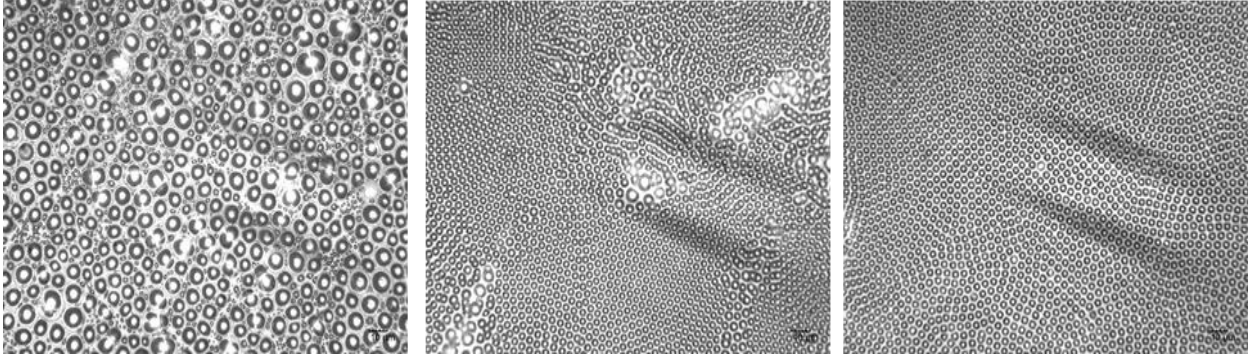


Şekil 41. (a) %0.2, (b) %0.1, (c) %0.05, (d) %0.03, (e) %0.01 GO/DODA-PSF-Kloroform çözeltilerinden elde edilen gözenek yapıları (magnifikasyon:50x)

Yüzde 0.2, 0.1, 0.05, 0.03 ve 0.01 oranlarında GO-DODA içeren 3.5 mg/ml derişimdeki PSF-Klororoform çözeltilerinden elde edilen yüzeyler sırası ile HÖ1 HÖ2 HÖ3 HÖ4 ve HÖ5 olarak adlandırılmıştır. Elde edilen yüzeyler düzensiz gözenek dağılımına sahiptir ve en iyi sonuçlar yüzde 0.1 ve 0.05 aralığında görölmüştür.

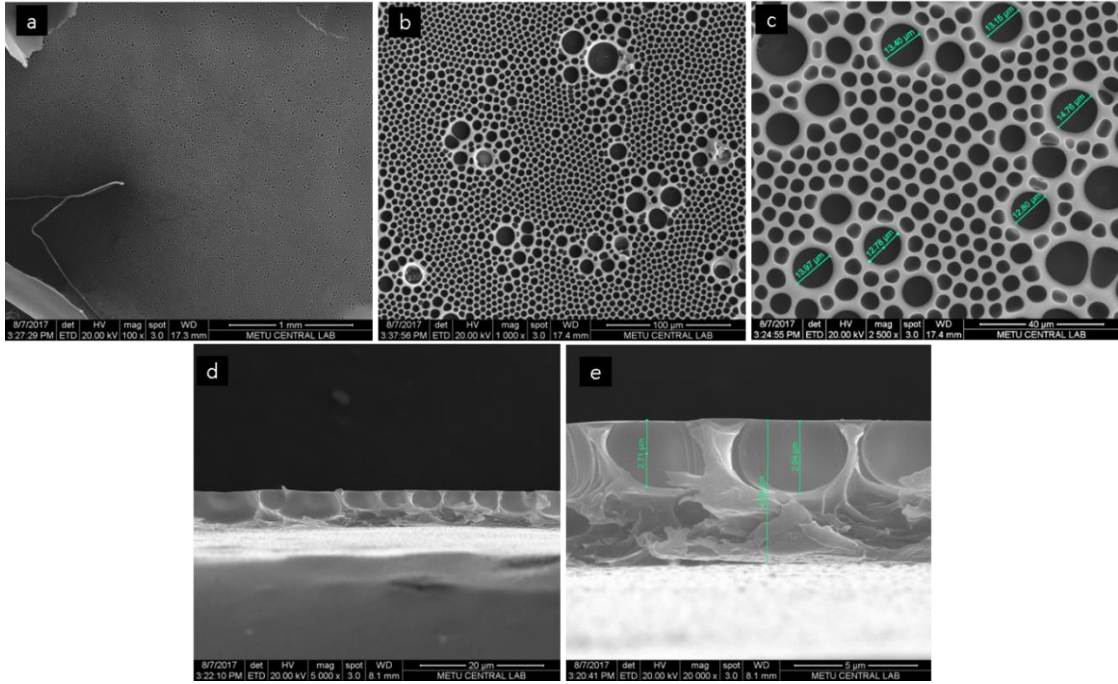
SD örneklerinde olduğu gibi karışıma diklorometan eklenmesiyle aynı şartlar altında elde edilen yüzey özelliklerinde büyük gelişme elde edilmiştir. Öte yandan, polisülfon derişimi elde edilecek membranın dayanıklılığı düşünölürerek 10 mg/ml derişime çıkarılmıştır. Şekil 42’de kütlece %1 oranında GO/DODA içeren PSF-diklorometan-kloroform çözeltisinden elde edilen polimer filmin mikroskobik yüzey görüntüleri verilmiştir. Polimer filmin orta kısmında gözenekler daha büyük ve dağınık konumlanmışken; kenarlara doğru gidildikçe gözeneklerin tekil boyutta ve homojen dağılımda konumlandığı görölmüştür.





Şekil 42. HÖ6 örneğine ait polimer filmin mikroskobik yüzey görüntüleri

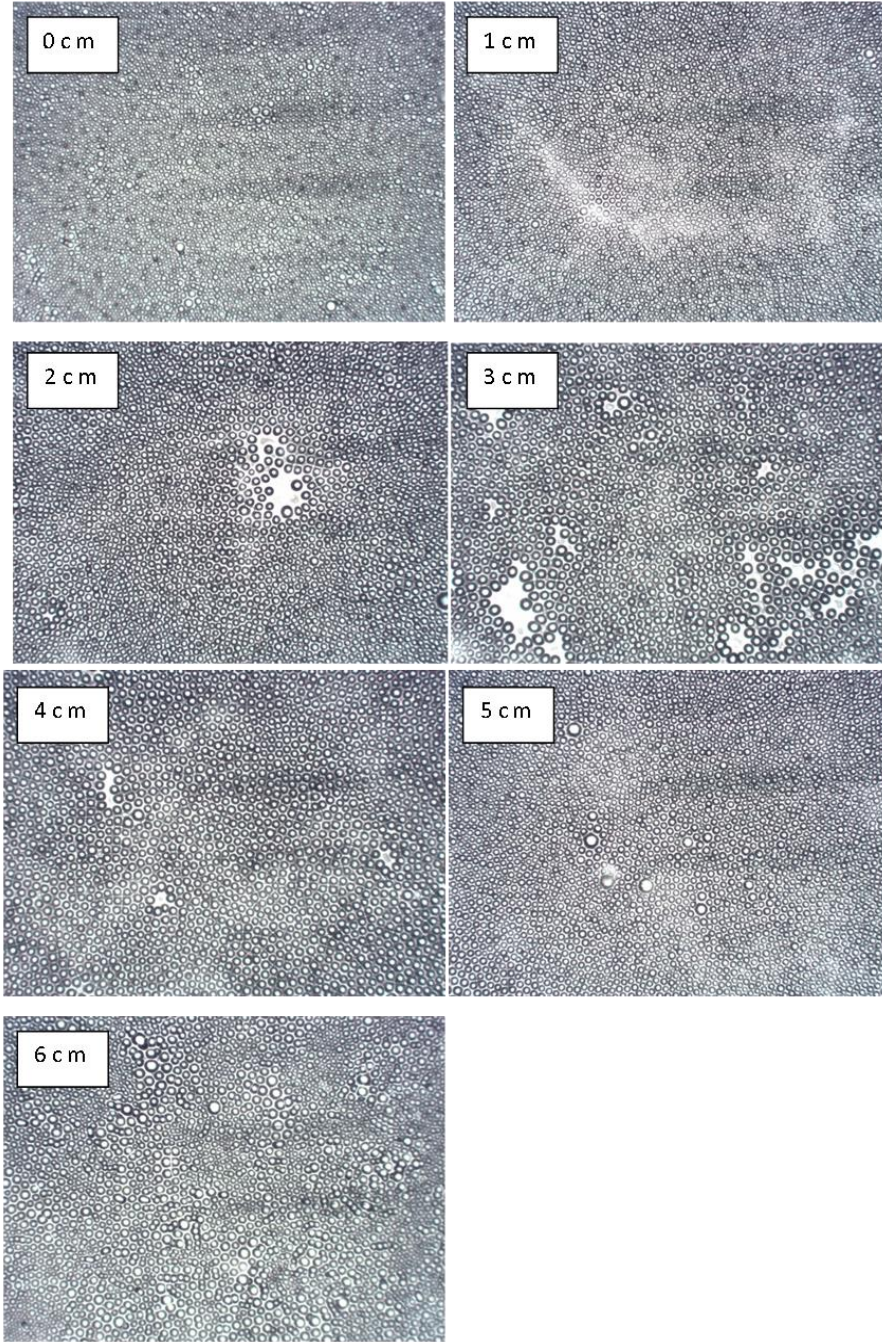
Elde edilen HÖ6 yüzeyi daha ayrıntılı olarak SEM ile incelenmiştir ve sonuçlar Şekil 43'te verilmiştir. Yüzey çeşitli magnifikasyon değerlerinde taranmıştır ve kesit alanı incelenmiştir. Yüzeyin merkezinde yer alan gözenek boyutunun 15 mikrona kadar çıktığı görülmektedir. Elde edilen membran kalınlığı yaklaşık 6 mikron ve gözenek derinliği 3 mikron civarındadır.



Şekil 43. HÖ6 örneğine ait polimer filmin mikroskobik SEM görüntüleri

HÖ6 çok ince olduğu için cam substrat alınıp gaz ayırma test düzeniğine yerleştirilirken membranda yırtılmalar meydana gelmiştir. Dökme hacmi artırılarak elde edilecek membranlar için test yapılmasının daha uygun olacağı düşünülerek dökme hacmi 700 mikrolitreden 1 ml'ye çıkarılmıştır. Gözenek dağılımı ve boyutunun kontrolü ise ortama gönderilen bağıl nem oranı değiştirilerek yapılmıştır. Farklı bağıl nem oranlarında elde edilen membranların yüzeyleri baştan uca mikroskop ile taranmış ve sonuçlar Şekil 44'te, Şekil 45'te ve Şekil 46'da verilmiştir. Elde edilen membranlar yaklaşık 6 cm çapındadır.

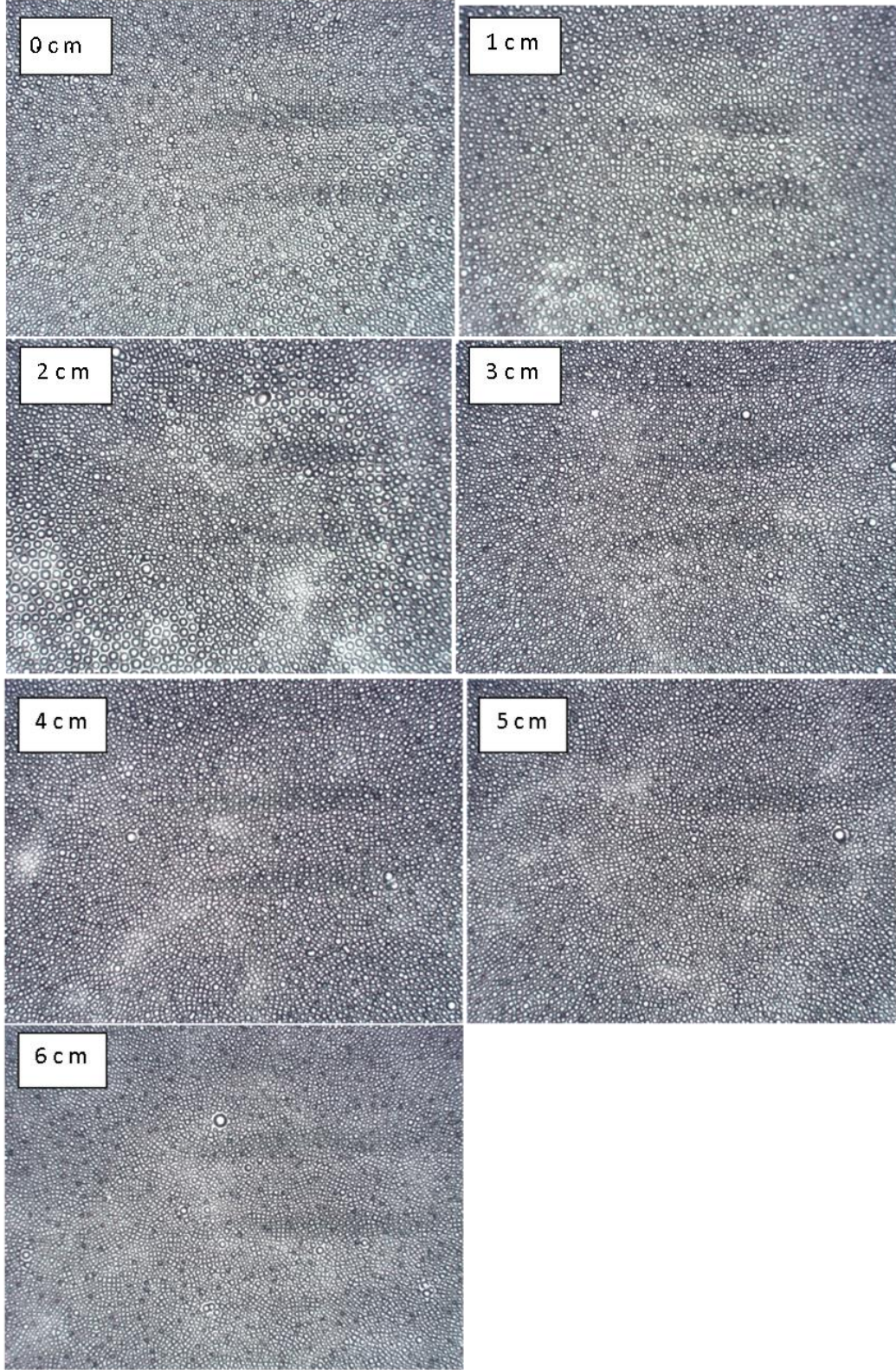




Şekil 44 1000  $\mu$ L dökme hacminde nemli hava 0.8 L/min ve kuru hava 0.2 L/min gönderilerek elde edilen mikroskop görüntüleri (HÖ7)

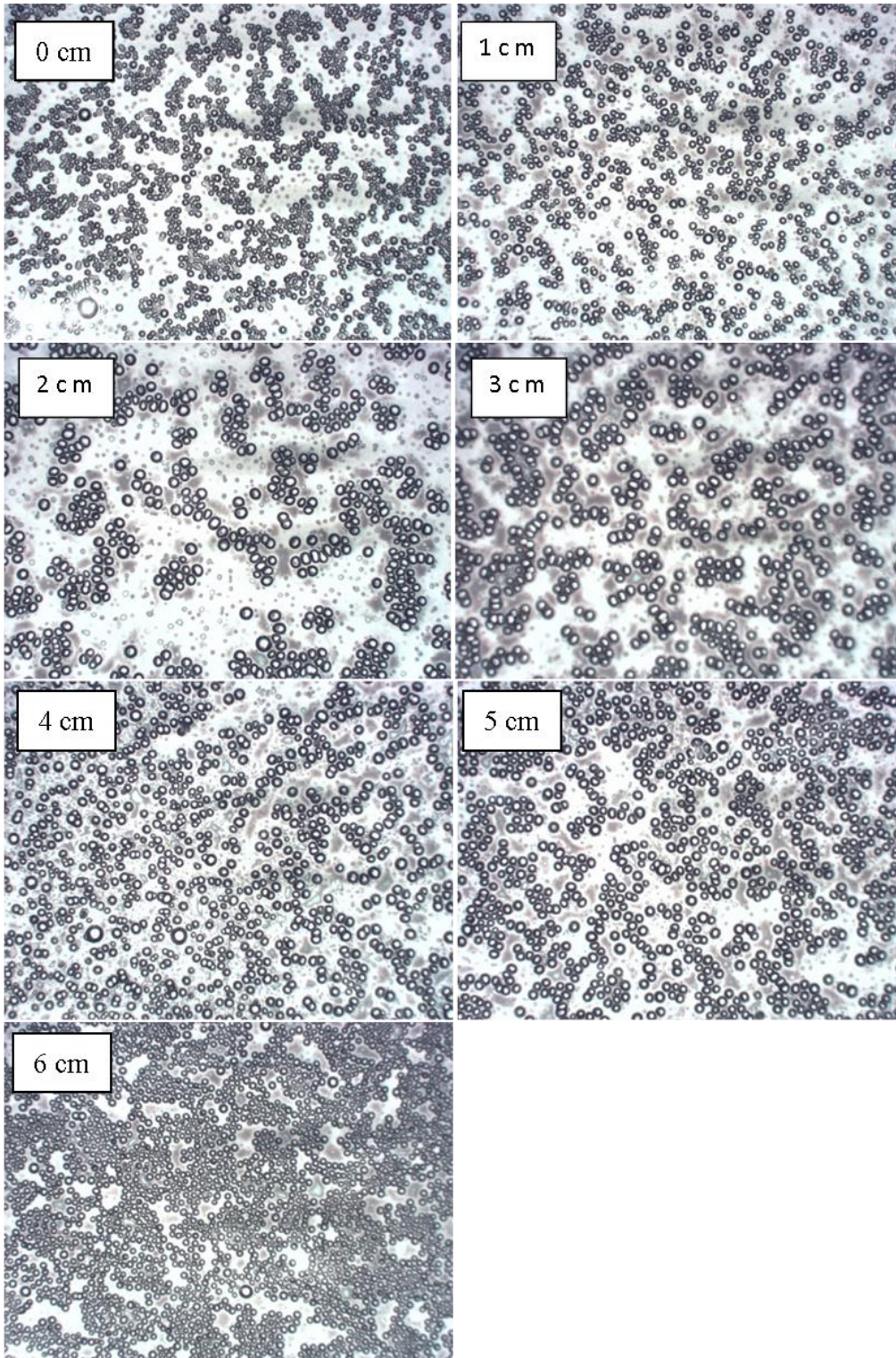
3 farklı bağıl nem oranı nemli hava ve kuru hava kaynaklarını belli oranlarda karıştırılarak elde edilmiştir. En iyi sonuç ise 0.7 L/dk hızda nemli hava ve 0.3 L/dk hızda kuru hava gönderilerek elde edilen bağıl nem oranında (%80-85) görülmüştür. HÖ9 membranında gönderilen hava içindeki kuru hava oranı arttıkça bağıl nem oranının düşmesinden dolayı gözenek oluşumu kötü etkilenmiştir.





Şekil 45. 1000  $\mu$ L dökme hacminde nemli hava 0.7 L/min ve kuru hava 0.3 L/min gönderilerek elde edilen mikroskop görüntüleri (HÖ8)





Şekil 46. 1000  $\mu\text{L}$  dökme hacminde nemli hava 0.6 L/min ve kuru hava 0.4 L/min gönderilerek elde edilen mikroskop görüntüleri (HÖ9)

Projenin bu kısmı için önemli olan; membran yüzeyinde baştan uca açık gözenek (pin hole) olmaması ve membranın gaz ayırma performans testlerinde uygulanan basınca dayanıklı

olmasıdır. Dökme hacmi 1 ml olan membran, Bölüm 3.1.4'te anlatılan düzeneğe kullanılarak test edilmiştir sonuçlar Bölüm 4.6'da tartışılmıştır.

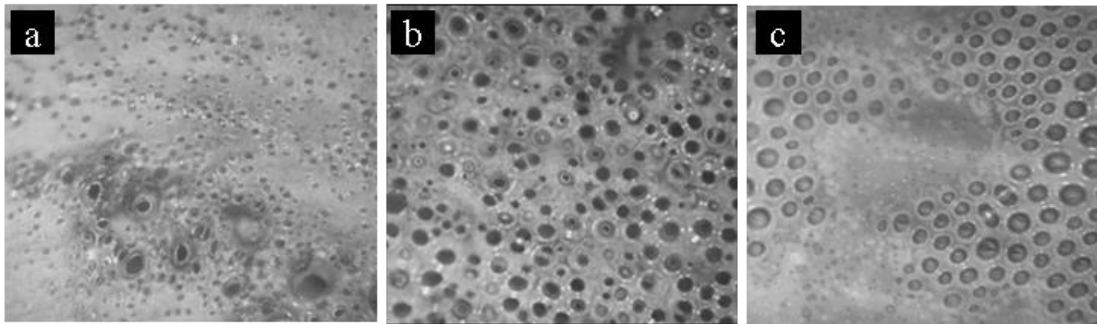
#### 4.5. İş Paketi 5: Nefes Figürü Yöntemi ile Nanokompozit Mikroelek Üretimi

Birinci ve ikinci ara rapor dönemlerinde Nefes figürü deney düzeneği kurulmuş ve ön çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar ışığında deney düzeneği geliştirilerek döner platform üzerinde membran eldesine geçilmiştir. Döner platform üzerinde membran eldesi gözenek oluşumuna ve çözücü buharlaşma etkilerini minimize ederek gözenek oluşumunu tüm yüzeye yayılmasını sağlamakta oldukça etkili olduğu görülmüştür.

Mikroelek eldesinde izlenen yöntem şu basamakları içermektedir.

- i. Gözenek oluşumunun gerçekleştiği polisülfon ve GO-p(PEGMA) derişiminde bağıl nem oranı ve hava gönderim hızı değişkinlerinin etkilerini inceleyip; gözenek dağılımının ve boyutunun en düzenli olduğu parametreleri belirlemek.
- ii. Sonrasında ise bu parametrelerde çalışarak, deney sırasında yüzeyde yoğunlaşan su damlacıkları ile substrat arasındaki etkileşiminden faydalanarak gözeneklerin polimer yüzeyinde derinleşmesini sağlamak.

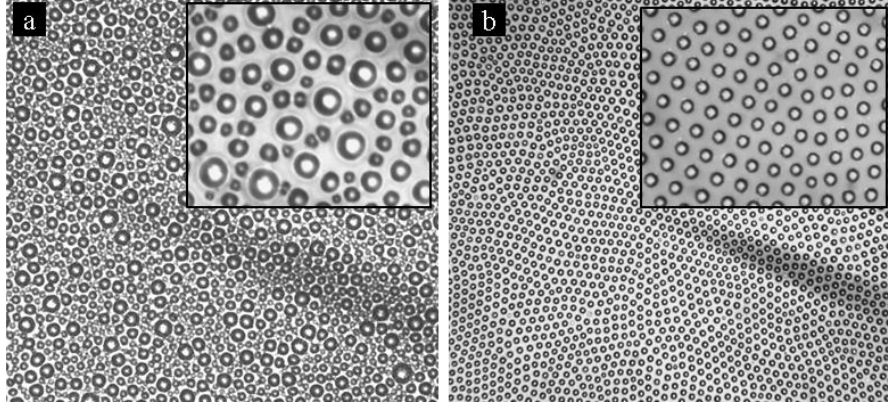
EK1, EK2 ve EK3 örneklerinde polisülfon derişimi değiştirilerek yüzey morfolojisi mikroskobik ve makroskobik bakımdan incelenmiştir. Yüksek derişime sahip çözeltilerin cam yüzeyinde iyi yayılamadığı gözlemlenmiştir.



Şekil 47. (a) 20 mg/ml (EK1) (b) 40 mg/ml (EK2 ) ve (c) 60 mg/ml (EK3) PSF-kloroform çözeltilerine ait elde edilen yüzeylerin mikroskobik görüntüleri. RH: 70-75%, Nemli Hava 0.1 L/dk, V: 200 µl, t: 200 s. (50x magnifikasyon).

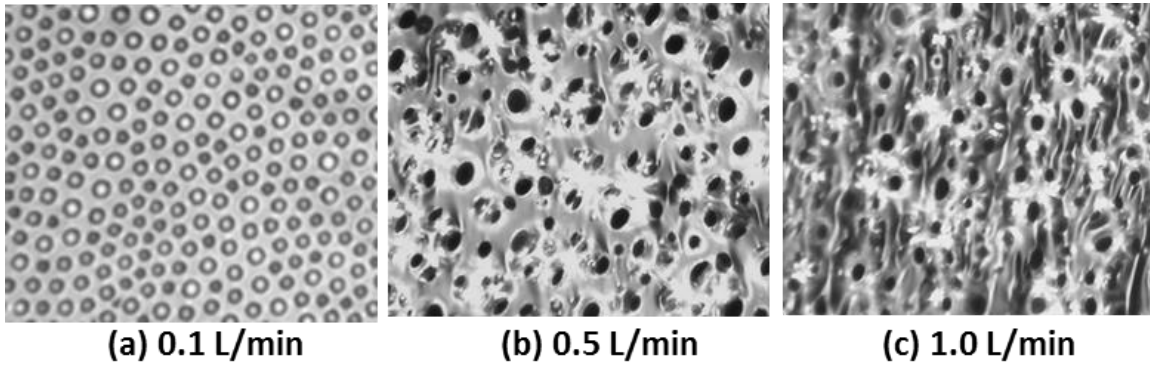
EK4 ve EK5 örneklerinde ise GO-p(PEGMA)içeren Polisülfon çözeltileri hazırlanmıştır ve aynı koşullarda yüzey görüntüleri tekrar incelenmiştir. Her iki örnekte de gözenek oluşumu gözlenmiştir (Şekil 48). Fakat 40 mg/ml derişime sahip örnekte (EK5) gözenekler tekil boyutta

ve homojen dağılımda oluşmuştur. Öte yandan EK5 örneğinin substrat üzerine yayılımı ve sonrasında kuruyarak homojen bir görünüm oluşturmaları sebepleri ile mikroelek eldesine daha yatkın olacağı düşünülmektedir.



Şekil 48. (a) EK4 ve (b) EK5 örneklerinin yüzeylerine ait mikroskopik görüntüler. RH: 70-75%, Nemli hava: 0.1 L/dk, V: 200 µl, t: 200 s. (20x ve 100x magnifikasyon).

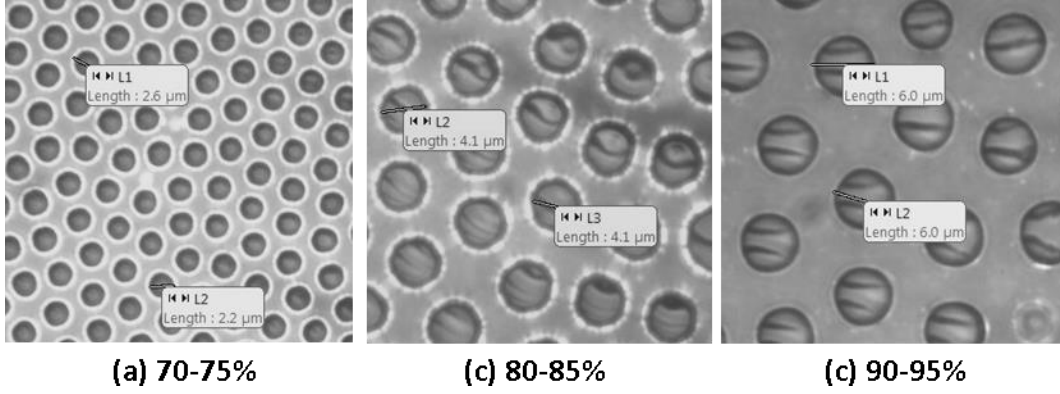
Polisülfon ve GO-p(PEGMA)derişimine karar verildikten sonra hava akış hızı ve bağıl nem oranı parametrelerinin gözenek boyutuna etkileri incelenmiştir. Gönderilen nemli havanın hızı etkisi Şekil 49'de verilmiştir. Daha yüksek hızlarda gönderilen hava çözücünün buharlaşmasını hızlandırarak su damlacıklarının düzenli yapıda konumlanmadan önce polimer yüzeyin katılaşmasını neden olmaktadır. EK5, EK6 ve EK7 örnekleri farklı hızlarda nemli hava gönderilmesiyle elde edilmiştir. EK5 düzenli bir yüzey özelliklerine sahip iken EK6 ve EK7 oldukça düzensiz birer yüzeye sahiptirler.



Şekil 49. Gönderilen nemli hava hızının (LPM) yüzey özelliklerine etkisi

Beklenildiği gibi yüksek bağıl nem oranları daha büyük ortalama gözenek boyutu oluşumuna sebep olmaktadır. EK5, EK8 ve EK9 örneklerinde bağıl nem oranına bağlı olarak değişen gözenek boyutu Şekil 50'te görülmektedir. Bağıl nem oranına bağlı olarak elde edilen ortalama gözenek boyutu 2 mikron ile 6.5 mikrona kadar değişiklik göstermektedir. Elde edilecek

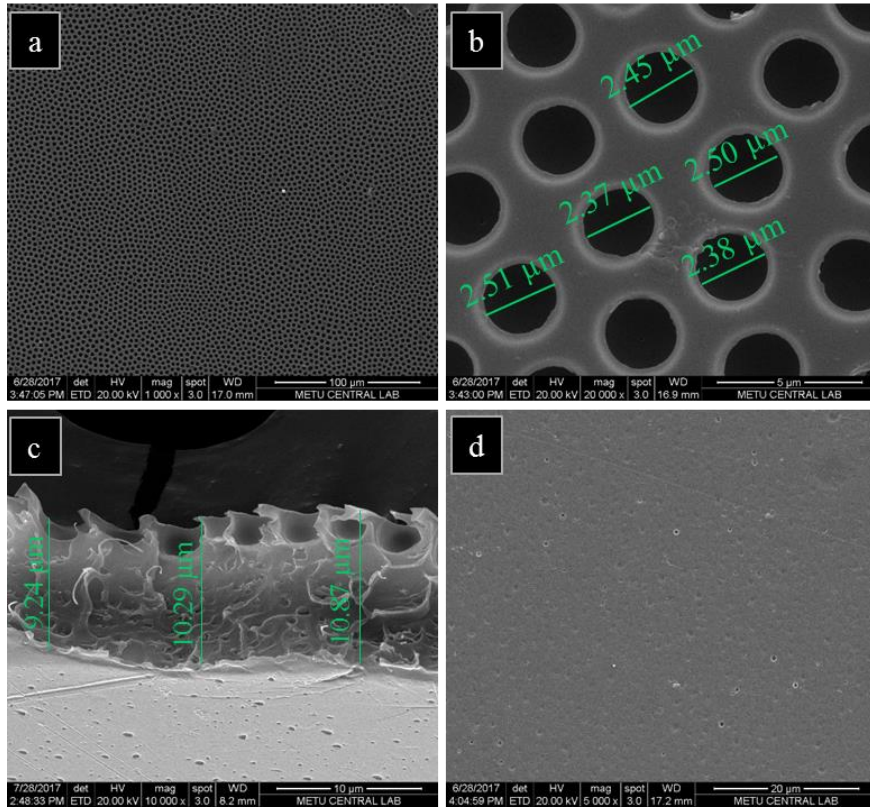
membranların mikrofiltrasyon performansı için gözenek boyutu 2-2.5  $\mu\text{m}$  olan EK5 örneğinin daha iyi olacağı düşünülmektedir.



Şekil 50. Bağıl nem oranının (%RH) gözenek boyutuna etkisi: (a) 2-2.5  $\mu\text{m}$ ; RH=70-75% (EK4), (b) 4-4.5  $\mu\text{m}$ ; RH=80-85% (EK7), ve (c) 6-6.5  $\mu\text{m}$ ; RH=90-95% (EK8).

EK10, EK11 ve EK12 örneklerinde hidrofilik substratlar kullanılarak EK5 örneğinde elde edilen gözenek yapısının membran boyunca derinleşmesini ve nihayetinde baştan uca gözenek oluşumunu amaçlanmıştır. EK10, EK11 ve EK12 örneklerine ait detaylı yüzey analizi SEM ile yapılmıştır ve sonuçlar Şekil 51, Şekil 52 ve Şekil 53’da verilmiştir.

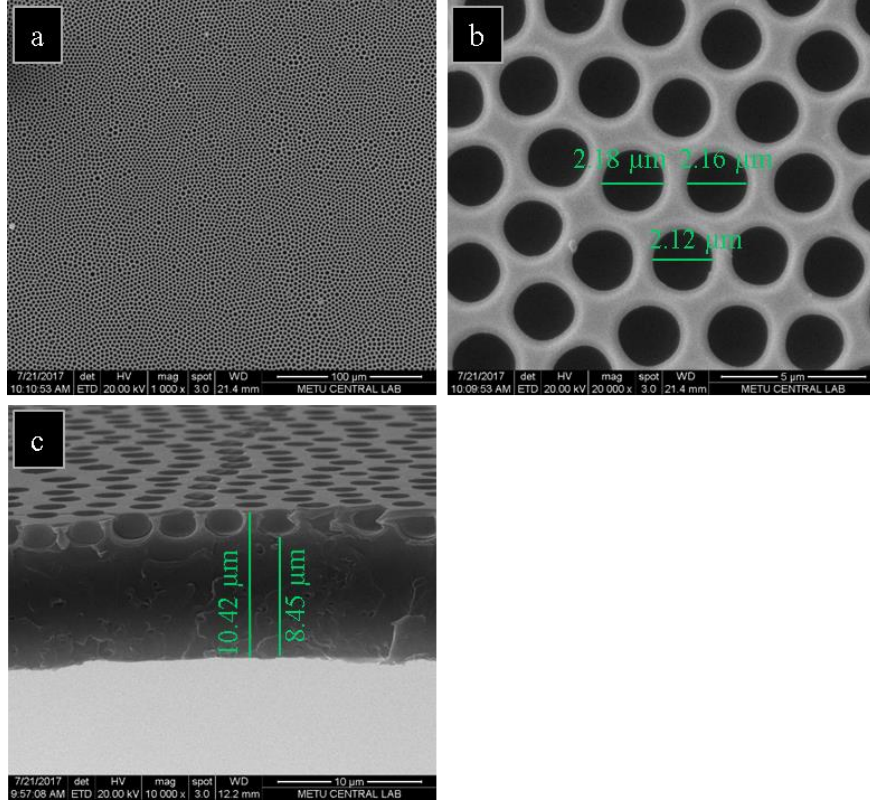




Şekil 51. EK10 örneğine ait SEM görüntüleri. Substrat: PVA kaplı cam

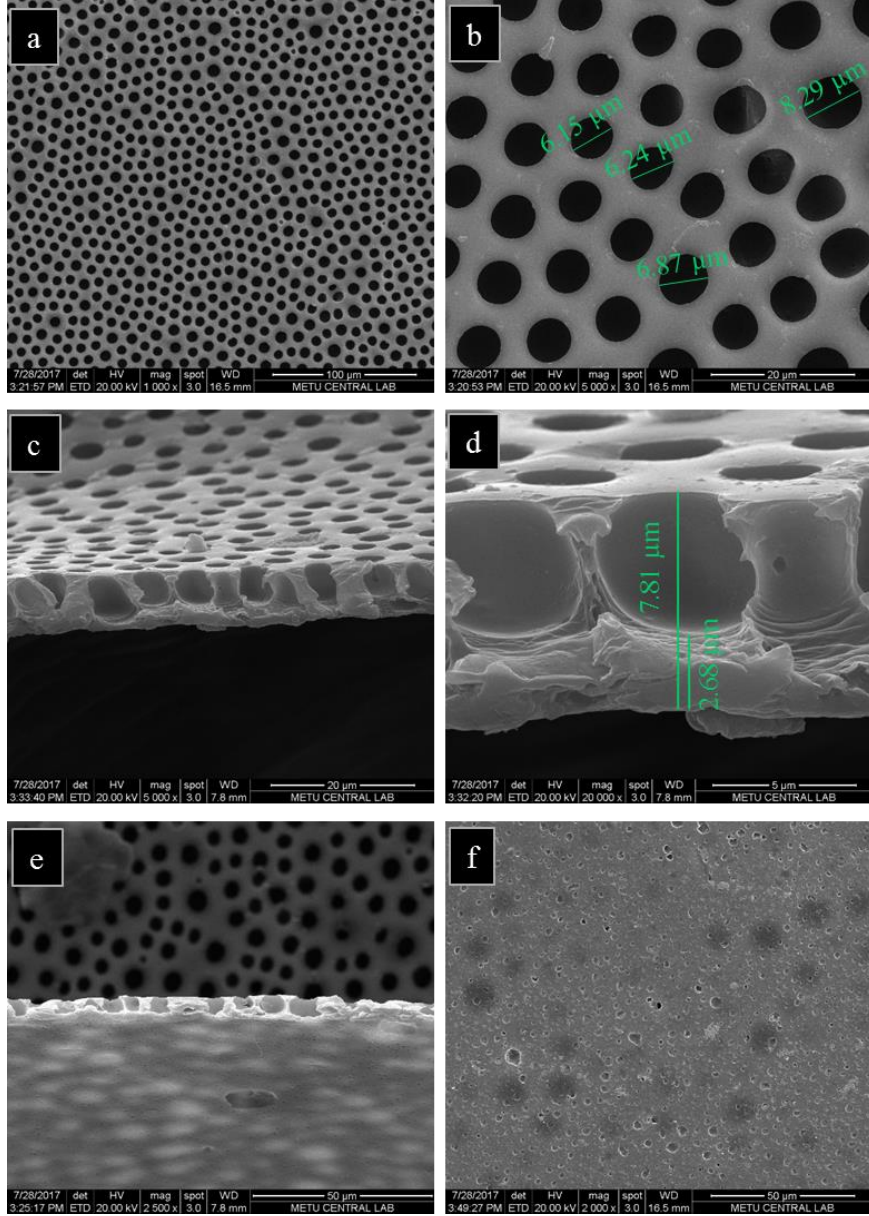
EK10 örneği için polimer/hava ara yüzeyinde (Şekil 51-a) gözenek dağılımı düzenli bir yapıdadır ve boyutu 2.5-3 mikron aralığında değişmektedir. Elde edilen gözenekli polimer film kapalı gözenek yapısına sahiptir ve yüksekliği yaklaşık 11 mikron civarındadır. Polimer/PVA ara yüzeyinde (Şekil 51-d) ise gözenek oluşumu gözlemlenmemiştir.





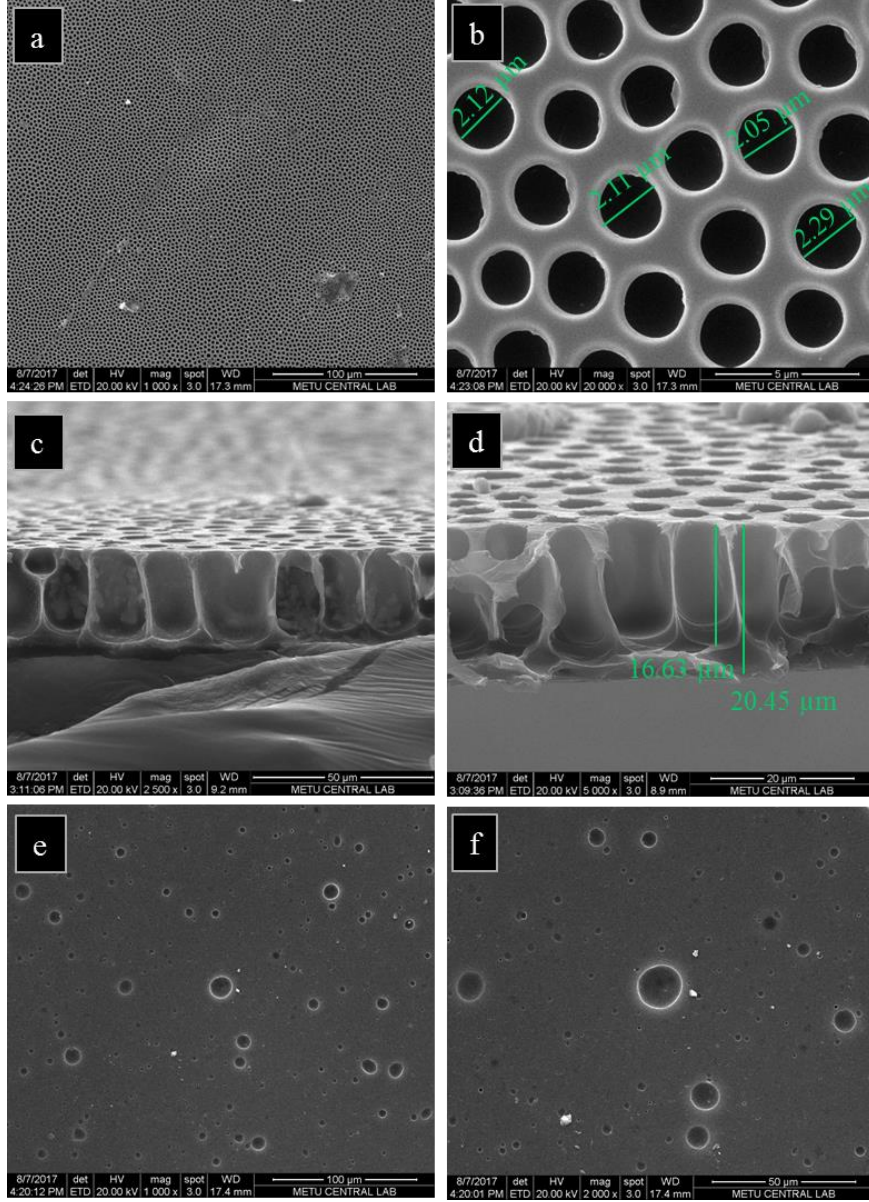
Şekil 52. EK11 örneğine ait SEM görüntüleri. Substrat: Dekstran kaplı cam

EK11 örneği aynı koşullarda dekstran kaplı cam yüzeye dökülerek elde edilmiştir. Elde edilen gözenekler düzenli ve tekil yapıda dağılım göstermesine rağmen hala kapalı uçlu yapıdadır. EK12 örneğinde ise polisülfon-GOp(PEGMA) çözeltisi dekstran ve PVA yüzeylerine kıyasla daha hidrofilik olan su üzerine dökülmüştür. Şekil 53'da elde edilen örneğe ait yüzey ve kesit alanı SEM görüntüleri verilmiştir. Ortamın bağıl nem oranını kontrol etmek zorlaşmıştır çünkü ortamdaki su bağıl nem oranını sürekli artırmaktadır. Buna bağlı olarak ortalama gözenek boyutu 7 mikron civarına ulaşmıştır. Bunun yanı sıra elde edilen gözenek derinliği 5 mikron civarına ulaşmıştır.



Şekil 53. EK12 örneğine ait SEM görüntüleri. Substrat: su

EK12 örneğinde (substrat: su) EK10 ve EK11 örneklerinde elde edilen gözenek derinliğinden daha fazla bir derinlik elde edilmiş olmasına rağmen gözenekler hala kapalı uçludur. Bu noktada derişim ve dökme hacminin değıştirilmesi makroskobik yüzey özelliklerini kötü etkilediğinden ötürü çözücü buharlaşma hızını düşürerek su damlacıklarının polimer katılaşmadan membran boyunca aldığı yolu artırmak amacı ile çözelti sistemine kaynama noktası kloroformdan ( $T = 61.2^{\circ}\text{C}$ ) daha fazla olan 1,2-dikloroetan ( $T = 83.5^{\circ}\text{C}$ ) eklenmiştir. Sonuçlar Şekil 54'ta verilmiştir.



Şekil 54. EK13 örneğine ait SEM görüntüleri. Substrat: Dekstran; çözelti hacimce eşit oranlarda kloroform ve 1,2-dikloroetan içermektedir.

Şekil 54 incelendiğinde gözenek dağılımından ve boyutundan feragat etmeden gözenek derinliğinde beklenildiği gibi büyük bir artış elde edilmiştir. Hatta bazı gözeneklerin açık uçlu olduğu görülmüştür. Polimer/dekstran ara yüzeyinde (Şekil 54-e,f) ise gözenek oluşumlarına rastlanmıştır. EK13'ün filtrasyon özellikleri test edilerek Başlık 4.7 altında açıklanmıştır.

#### 4.6.İş Paketi 6: Gaz Ayırma Membranların Tek Gaz Geçirgenlikleri ve Gaz Sorpsiyon Kapasitelerinin Ölçülmesi

Bu iş paketine ikinci rapor döneminde başlanmıştır ve gözeneksiz yoğun polisülfon membranlar kullanılarak tek gaz geçirgenlikleri hesaplanmıştır. H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> gazları için hesaplanan tek gaz geçirgenlikleri Tablo 9'da verilmiştir.

Tablo 9. Gözeneksiz yoğun polisülfon membran için hesaplanan tek gaz geçirgenliği sonuçları

|   | H <sub>2</sub>        | CO <sub>2</sub>         | CH <sub>4</sub>        |
|---|-----------------------|-------------------------|------------------------|
| <b>Eğim(atm/s)</b>                              | 4.77*10 <sup>-5</sup> | 2.13*10 <sup>-5</sup>   | 7.50*10 <sup>-7</sup>  |
| <b>Çıkış Gaz deposu hacmi (cm<sup>3</sup>)</b>  | 7.95                  | 7.95                    | 7.95                   |
| <b>T (Kelvin)</b>                               | 308.15                | 308.15                  | 308.15                 |
| <b>R (cm<sup>3</sup>.atm/K.mol)</b>             | 82.052                | 82.052                  | 82.052                 |
| <b>Membran Alanı (cm<sup>2</sup>)</b>           | 9.6                   | 9.6                     | 9.6                    |
| <b>Gaz deposu başlangıç basıncı (tor)</b>       | 10.3                  | 10.3                    | 10.3                   |
| <b>Gaz deposu bitiş basıncı (tor)</b>           | 103                   | 103                     | 103                    |
| <b>ΔP(TMB)(cmHg)</b>                            | 216.331               | 216.331                 | 216.331                |
| <b>Geçen Gaz Akısı (cm/s)</b>                   | 5.29*10 <sup>-4</sup> | 2.36*10 <sup>-4</sup>   | 8.33*10 <sup>-6</sup>  |
| <b>Gaz iletkenliği (cm/cmHg.s)</b>              | 2.45*10 <sup>-6</sup> | 1.09*10 <sup>-6</sup>   | 3.85*10 <sup>-8</sup>  |
| <b>Doğrulama Katsayısı</b>                      | 0.066                 | 0.066                   | 0.066                  |
| <b>Membran Kalınlığı (cm)</b>                   | 0.007                 | 0.007                   | 0.007                  |
| <b>Gaz Geçirgenliği (cm<sup>3</sup>/cmHg.s)</b> | 1.13*10 <sup>-9</sup> | 5.052*10 <sup>-10</sup> | 1.78*10 <sup>-11</sup> |

Yapılan analiz sonuçlarına göre PSF çözeltisinden elde edilen membranın H<sub>2</sub> gazı için geçirgenliği 1.13\*10<sup>-9</sup> cm/cmHg.s, CO<sub>2</sub> için 5.052\*10<sup>-10</sup> cm/cmHg.s ve CH<sub>4</sub> gazı için 1.78\*10<sup>-11</sup> cm/cmHg.s olarak hesaplanmış ve membranın H<sub>2</sub> gazının geçirgenliği CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> gazları geçirgenliğinden daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır.

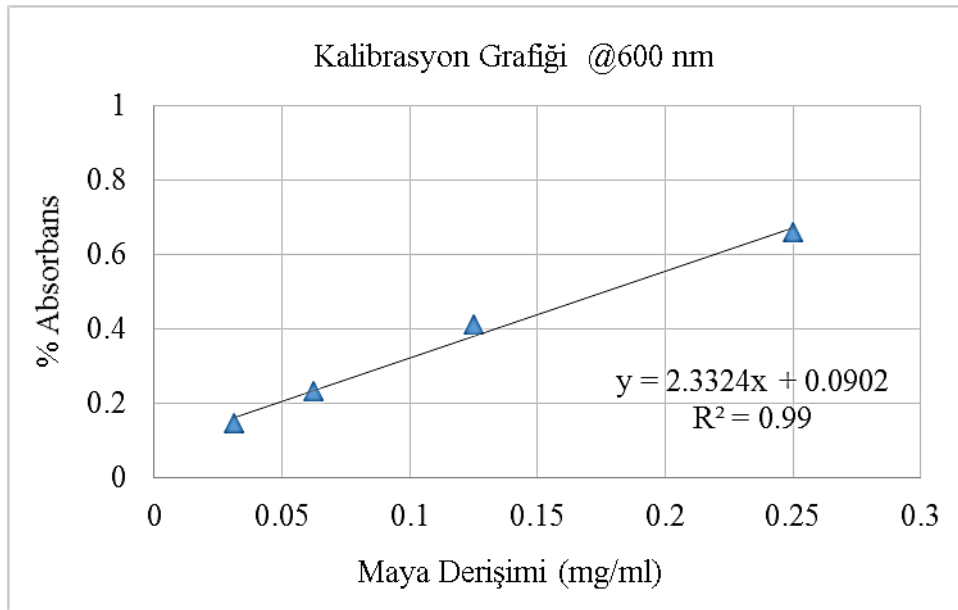
Daha sonra ise elde edilen HÖ8 membranından örnekler çoğaltılmıştır ve düzeneğe yerleştirilerek test edilmiştir. Membranlar modüle yerleştirilmesi başarılıdır fakat düzeneğe kullanılan basınç değerlerine dayanamayıp membranda kopmalar meydana gelmiştir. Sorunu çözmeye yönelik destek tabakası olarak membran filtre kağıdı arasında da teste tabii tutulmuş ancak filtre kağıdının kalın olması ve membranın filtre kağıdına tutunamaması nedenleriyle test sırasında modül tam olarak düzeneğe yerleşememiş ve membranda mekanik deformasyonlar gözlemlenmiştir.

Yapılan gaz ayırma performans test denemelerinde membran mukavemetinin yetersiz olduğu tespit edilmiştir. Deney düzeniği uygun olsa bile düzeneğe kullanılan membran modülü çok ince membranları test etmek için uygun olmadığı görülmüştür. Elde edilen membranların

özelliklerinin daha sağlıklı bir şekilde ölçülebilmesi için elde edilen türde membranlara özel tasarlanmış modüller kullanılması gerekliliği görülmüştür.

#### 4.7. İş Paketi 7: Mikroeleklerin Geçirgenlik ve Kirlenme Özelliklerinin Belirlenmesi ve Mikrofiltrasyon Uygulamaları

Elde edilen mikrofiltrasyon membranlarının filtrasyon testleri için farklı derişimlerde maya-su çözeltileri hazırlanmıştır ve 600 nm dalga boyunda UV-Vis spektrofotometre ölçümleri yapılmıştır. Her derişimdeki absorbans değerleri kaydedilerek doğrusal bölge içinde kalan kısım Şekil 55'de verilmiştir.



Şekil 55. Farklı maya derişimlerine karşılık ölçülen absorbans değerleri ile elde edilen kalibrasyon grafiği

Elde edilen EK12 ve EK13 mikrofiltrasyon membranlarının saf su geçirgenlik ve maya filtrasyon testleri yapılmıştır. Su geçirgenlik testleri için yapılan ölçümler her bir membran için 3 ölçüm alınarak tamamlanmıştır sonuçlar Tablo 10'de ve Tablo 11'de verilmiştir.

Tablo 10. EK12 için saf su geçirgenlik ölçümleri

| Transmembran Basıncı (bar) | Süzüntü Hacmi (ml) | Süre (s) |
|----------------------------|--------------------|----------|
| 0.01                       | 4.4                | 110      |
| 0.01                       | 2.2                | 68       |
| 0.01                       | 2.0                | 90       |

Tablo 11. EK13 için saf su geçirgenlik ölçümleri

| Transmembran Basıncı (bar) | Süzüntü Hacmi (ml) | Süre (s) |
|----------------------------|--------------------|----------|
| 0.69                       | 2.9                | 60       |
| 1.5                        | 2.2                | 60       |
| 1.3                        | 1.5                | 120      |

Tablo 10 ve Tablo 11 kıyaslandığında EK12'nin ortalama gözenek boyutu EK13'ten daha büyük olduğu için saf su geçirgenliği daha fazla görülmektedir. Maya filtrasyon testleri için yapılan ölçümler her bir membran için 3 ölçüm alınarak tamamlanmıştır sonuçlar Tablo 12'de ve

Tablo 13'de verilmiştir. Elde edilen süzüntü örneklerinin 600 nm dalga boyunda absorbans değerleri ölçülmüştür ve her bir membran için maya geçirgenliği hesaplanmıştır.

Tablo 12. EK12 için maya filtrasyon ölçümleri

| Transmembran Basıncı (bar) | Süzüntü Hacmi (ml) | Süre (s) |
|----------------------------|--------------------|----------|
| 1.25                       | 1.5                | 278      |
| 1.0                        | 2.6                | 60       |
| 1.5                        | 2.1                | 43       |

Tablo 13. EK13 için maya filtrasyon ölçümleri

| Transmembran Basıncı (bar) | Süzüntü Hacmi (ml) | Süre (s) |
|----------------------------|--------------------|----------|
| 1.6                        | 1.0                | 817      |
| 1.7                        | 0.9                | 1200     |
| 1.7                        | 1.0                | 2364     |

Tablo 14'de ölçülen ve hesaplanan saf su geçirgenlikleri EK12 ve EK13 için verilmiştir. Hesaplar aşağıda verilen Hagen–Poiseuille denklemini kullanarak yapılmıştır.

$$J = N \cdot \frac{\pi d^4}{128 \cdot \mu \cdot L} \cdot \Delta P$$

$$N = \frac{4 \cdot \varepsilon}{\pi \cdot d^2}$$

Tablo 14. EK12 ve EK13 membranları için ölçülen ve hesaplanan su geçirgenlik değerleri

|      | (L/h.m <sup>2</sup> .bar)    |                                 |                   |
|------|------------------------------|---------------------------------|-------------------|
|      | Su Geçirgenliği<br>(ölçülen) | Su Geçirgenliği<br>(hesaplanan) | Maya Geçirgenliği |
| EK12 | 27681 ± 7830                 | 51.8 x 10 <sup>6</sup>          | 235 ± 177         |
| EK13 | 305 ± 277                    | 1.9 x 10 <sup>6</sup>           | 4.3 ± 2.2         |

EK12 için elde edilen maya geçirgenliği 235 ± 177 L/h.m<sup>2</sup>.bar olarak hesaplanmıştır ve elde edilen süzüntü örneği bulanık olarak toplanmıştır. EK 13 için geçirgenlik oldukça azdır ve 4.3 ± 2.2 L/h.m<sup>2</sup>.bar olarak hesaplanmıştır. Bunun nedeni elde edilen gözeneklerin membran alt yüzeyi ile bağlantılı olanların az sayıda olmasıdır. Toplanan süzüntü örneği berrak görülmektedir (Şekil 56). EK12 ve EK 13 membranlarından beşer örnek üretilerek maya filtre edilmiştir ve yüzde reddetme (%R) oranı aşağıda verilen formül ile hesaplanmıştır sonuçlar Tablo 15’de verilmiştir.

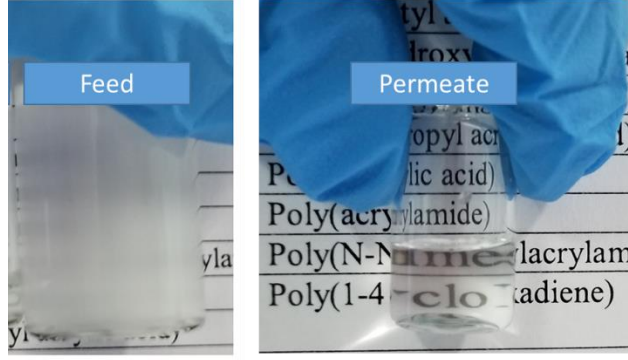
$$\%R = \left(1 - \frac{C_{permeate}}{C_{feed}}\right) \cdot 100\%$$

Tablo 15. EK12 ve EK13 membranları için maya geçirgenlik ve yüzde reddetme değerleri

|      |                          | Toplanan Süzüntü Derişimi (mg/ml) |       |       |       |            |
|------|--------------------------|-----------------------------------|-------|-------|-------|------------|
|      | Maya Derişimi<br>(mg/ml) | #1                                | #2    | #3    | #4    | %R         |
| EK12 | 0.24                     | 0.195                             | 0.208 | 0.192 | 0.184 | 18.9 ± 4.2 |
| EK13 | 0.24                     | 0.010                             | 0.028 | 0.043 | 0.032 | 88.2 ± 5.7 |

EK12’nin ortalama gözenek boyutu maya bakterilerinden büyük olduğu için maya tutma oranı beklenildiği gibi düşük hesaplanmıştır. Diğer yandan ise EK13 için maya tutma oranı oldukça yüksektir ve yüzde 88.2 ± 5.7 olarak hesaplanmıştır.





Şekil 56. Hazırlanan maya-su çözeltisi ve EK13 membranı kullanılarak elde edilen süzöntü örneğine ait fotoğraflar



## 5. Sonuç

Grafen oksit Tour yöntemi kullanılarak başarıyla sentezlenmiştir. Grafen oksit levhalarının boyutu ultrasonikasyonu takiben santrifüjleme ile mikron altı boyuta indirilmiştir. Elde edilen malzemenin boyut analizi yapılmış ve kimyasal yapısı incelenmiştir. Ortalama GO levha boyutu 135 nm ve C/O oranı 1.6 olarak hesaplanmıştır ve literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür. GO'ya bazı görece apolar organik çözücülerde (kloroform, diklorometan vb) dispers olma özelliği kazandırmak amacı ile katyonik yüzey aktif olan Dimetildioktadesilamonyum bromür (DODA) ile modifiye edilmiştir. Elde edilen GO/DODA kloroformda stabil bir dispersiyon oluşturmuştur. Diğer bir yandan, GO'yu organik çözücülerde dispers etme GO yüzeyine polimer aşılama yöntemi ile yapılmıştır. Bu kapsamda yüzeye aşılamanın poli(PEGMA) zincirleri sayesinde GO görece apolar organik çözücülerde dispers hale getirilmiştir. Elde edilen GO/DODA ve GO-p(PEGMA) polisülfon içeren çözeltilere eklenerek gözenek oluşumuna etkisi incelenmiştir ve sonucunda polisülfona kütlece %1 oranlarında eklenmeleriyle her iki malzemenin de gözenek oluşumunu çok iyileştirdiği görülmüştür. Gaz ayırmaya yönelik membran eldesi kısmında çözeltiye diklorometan eklenmesiyle gözenek dağılımının daha homojen konumlanması sağlanmıştır; mikrofiltrasyona yönelik membran eldesi kısmında ise çözeltiye 1,2-dikloroetan eklenmesiyle gözenek derinliği artırılarak açık yapıda gözenek eldesi sağlanmıştır. Elde edilen membranların gaz ayırma ve mikrofiltrasyon performanslarını belirlemek üzere çalışmalar yapılmıştır. Mikrofiltrasyona yönelik membranlar kapalı uçlu karıştırılmalı hücre kullanılarak yüzde maya reddetmesi  $88.2 \pm 5.7$  olarak hesaplanmıştır.

## 6. Öneriler

Proje kapsamında sunulan öneriler 2 başlık altında verilmiştir.

### i. Nanokompozit Gaz Ayıtma Membranları Eldesini İyileştirmeye Yönelik Öneriler:

U şeklinde gözenek yapısına sahip ve kabuk kalınlığı 3 mikron olan membranlar elde edilmiştir fakat test aşamasında membran yüzeyinde kopmalar meydana gelmiştir. Var olan düzenek için ince membranları test etmek amacıyla yeni bir modül dizayn edilerek gaz geçirgenlik testlerinin yapılmasının elde edilen membranların testi için faydalı olacağı düşünülmektedir. Ayrıca polidimetil siloksan gibi daha farklı destek tabakaları kullanılarak sandviç yapıda membranlar geliştirilebilir ve

### ii. Nanokompozit Mikroelekler Eldesini İyileştirmeye Yönelik Öneriler:

Çözücü buharlaşma hızını daha da azaltarak (özellikle az uçucu çözücü oranını artırmak) elde edilen gözeneklerin membran boyunca ilerleyerek hidrofilik substrat yüzeyine daha verimli şekilde ulaşmasını sağlamak.

Dökülen GO-p(PEGMA) içeren polisülfon çözeltisini daha geniş bir yüzeye özel ekipmanlar (film çekme aparatı gibi) kullanarak yaymanın da gözenek derinliğini azaltacağı düşünülmektedir.

## 7. Teşekkür

ODTÜ Kimya Mühendisliği bölümünde çalışan teknik personellerden TGA ölçümlerinde yardımcı olan Mhrican Açıkğöz ve cam substrat kesiminde yardımcı olan İsa Çağlar'a,

ODTÜ Kimya Mühendisliği bölümünde bulunan Nanoyapılı Polimerik Mazleme Labarutavari öğrencilerine desteklerinden dolayı,

TÜBİTAK'a projemize sağlamış olduğu maddi desteklerinden dolayı teşekkür ederiz.

## 8. Kaynaklar

- [1] D. Wu, F. Xu, B. Sun, R. Fu, H. He, and K. Matyjaszewski, "Design and Preparation of Porous Polymers," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 7, pp. 3959–4015, Jul. 2012.
- [2] Q. Liu *et al.*, "Design, Preparation, and Application of Ordered Porous Polymer Materials," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 144, no. 3, pp. 213–225, Apr. 2014.
- [3] Rayleigh and A. John, "Breath Figures," *Nature*, vol. 86, no. 2172, pp. 516–517, 1911.
- [4] G. Widawski, M. Rawiso, and B. François, "Self-Organized Honeycomb Morphology of Star-Polymer Polystyrene Films," *Nature*, vol. 369, no. 6479, pp. 387–389, Jun. 1994.
- [5] H. Bai, C. Du, A. Zhang, and L. Li, "Breath Figure Arrays: Unconventional Fabrications, Functionalizations, and Applications," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 52, no. 47, pp. 12240–12255, Nov. 2013.
- [6] U. H. F. Bunz, "Breath Figures as a Dynamic Templating Method for Polymers and Nanomaterials," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 8, pp. 973–989, Apr. 2006.
- [7] M. Hernández-Guerrero *et al.*, "Honeycomb Structured Polymer Films via Breath Figures," *Polym. Chem.*, vol. 3, no. 3, pp. 563–577, Feb. 2012.
- [8] L.-S. Wan, L.-W. Zhu, Y. Ou, and Z.-K. Xu, "Multiple Interfaces in Self-assembled Breath Figures," *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 31, pp. 4024–4039, Mar. 2014.
- [9] L. V Govor, I. a Bashmakov, R. Kiebooms, V. Dyakonov, and J. Parisi, "Self-organized networks based on conjugated polymers," *Adv. Mater.*, vol. 13, no. 8, p. 588--+, 2001.
- [10] L.-S. Wan, J.-W. Li, B.-B. Ke, and Z.-K. Xu, "Ordered Microporous Membranes Templated by Breath Figures for Size-Selective Separation," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 1, pp. 95–98, Jan. 2012.
- [11] J. Ding, A. Zhang, H. Bai, L. Li, J. Li, and Z. Ma, "Breath figure in non-aqueous vapor," *Soft Matter*, vol. 9, no. 2, pp. 506–514, 2013.
- [12] T. Nishikawa *et al.*, "Fabrication of honeycomb film of an amphiphilic copolymer at the air-water interface," *Langmuir*, vol. 18, no. 15, pp. 5734–5740, 2002.
- [13] Y. Xu, B. Zhu, and Y. Xu, "A Study on Formation of Regular Honeycomb Pattern in Polysulfone Film," *Polymer (Guildf)*, vol. 46, no. 3, pp. 713–717, Jan. 2005.
- [14] E. Bormashenko *et al.*, "Free-standing, thermostable, micrometer-scale honeycomb polymer films and their properties," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 293, no. 11, pp. 872–877, 2008.
- [15] H. Yabu, M. Tanaka, K. Ijio, and M. Shimomura, "Preparation of honeycomb-patterned polyimide films by self-organization," *Langmuir*, vol. 19, no. 15, pp. 6297–6300, 2003.
- [16] S. Yunus, A. Delcorte, C. Poleunis, P. Bertrand, A. Bolognesi, and C. Botta, "A route to self-organized honeycomb microstructured polystyrene films and their chemical

- characterization by ToF-SIMS imaging,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 7, pp. 1079–1084, 2007.
- [17] A. Böker *et al.*, “Hierarchical nanoparticle assemblies formed by decorating breath figures,” *Nat. Mater.*, vol. 3, no. 5, pp. 302–306, 2004.
- [18] Y. Fukuhira, H. Yabu, K. Ijiri, and M. Shimomura, “Interfacial tension governs the formation of self-organized honeycomb-patterned polymer films,” *Soft Matter*, vol. 5, no. 10, p. 2037, 2009.
- [19] L.-S. Wan, Q.-L. Li, P.-C. Chen, and Z.-K. Xu, “Patterned biocatalytic films via one-step self-assembly,” *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 37, p. 4417, 2012.
- [20] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 3, pp. 183–191, Mar. 2007.
- [21] Y. Zhu *et al.*, “Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 35, pp. 3906–3924, Sep. 2010.
- [22] I. V. G. and A. A. F. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” *Science (80-. )*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [23] D. R. Dreyer *et al.*, “The Chemistry of Graphene Oxide,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 1, pp. 228–240, Dec. 2010.
- [24] B. C. Brodie, “On the Atomic Weight of Graphite,” *R. Soc.*, vol. 149, no. 1859, pp. 249–259, 1859.
- [25] H. Yu, B. Zhang, C. Bulin, R. Li, and R. Xing, “High-Efficient Synthesis of Graphene Oxide Based on Improved Hummers Method,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 36143, 2016.
- [26] D. C. Marcano *et al.*, “Improved Synthesis of Graphene Oxide,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4806–4814, 2010.
- [27] U. Khan, A. O’Neill, H. Porwal, P. May, K. Nawaz, and J. N. Coleman, “Size selection of dispersed, exfoliated graphene flakes by controlled centrifugation,” *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 2, pp. 470–475, Feb. 2012.
- [28] F. Jiang *et al.*, “Eco-friendly synthesis of size-controllable amine-functionalized graphene quantum dots with antimycoplasma properties,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 3, p. 1137, Feb. 2013.
- [29] S. H. Lee *et al.*, “Three-Dimensional Self-Assembly of Graphene Oxide Platelets into Mechanically Flexible Macroporous Carbon Films,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 49, no. 52, pp. 10084–10088, Dec. 2010.
- [30] J. Luo *et al.*, “Graphene Oxide Nanocolloids,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 50, pp. 17667–17669, Dec. 2010.
- [31] M. Ionita, A. M. Pandele, L. Crica, and L. Pilaș, “Improving the Thermal and Mechanical

- Properties of Polysulfone by Incorporation of Graphene Oxide,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 59, pp. 133–139, Mar. 2014.
- [32] X. Li *et al.*, “Efficient CO<sub>2</sub> Capture by Functionalized Graphene Oxide Nanosheets as Fillers To Fabricate Multi-Permselective Mixed Matrix Membranes,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 9, pp. 5528–5537, Mar. 2015.
- [33] M. Jia, Y. Feng, S. Liu, J. Qiu, and J. Yao, “Graphene oxide gas separation membranes intercalated by UiO-66-NH<sub>2</sub> with enhanced hydrogen separation performance,” *J. Memb. Sci.*, vol. 539, pp. 172–177, Oct. 2017.
- [34] H. Cong *et al.*, “Preparation of a Highly Permeable Ordered Porous Microfiltration Membrane of Brominated Poly(Phenylene Oxide) on an Ice Substrate by the Breath Figure Method,” *Soft Matter*, vol. 8, no. 34, p. 8835, Aug. 2012.
- [35] C. Du, A. Zhang, H. Bai, and L. Li, “Robust Microsieves with Excellent Solvent Resistance: Cross-Linkage of Perforated Polymer Films with Honeycomb Structure,” *ACS Macro Lett.*, vol. 2, no. 1, pp. 27–30, Jan. 2013.
- [36] B. K. Tripathi and P. Pandey, “Breath Figure Templating for Fabrication of Polysulfone Microporous Membranes with Highly Ordered Monodispersed Porosity,” *J. Memb. Sci.*, vol. 471, pp. 201–210, Dec. 2014.
- [37] J. Mansouri, E. Yapit, and V. Chen, “Polysulfone Filtration Membranes with Isoporous Structures Prepared By a Combination of Dip-Coating and Breath Figure Approach,” *J. Memb. Sci.*, vol. 444, pp. 237–251, Oct. 2013.
- [38] S. Yin *et al.*, “Functional Free-Standing Graphene Honeycomb Films,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 23, pp. 2972–2978, Jun. 2013.
- [39] A. M. Dimiev and S. Eigler, *Graphene Oxide: Fundamentals and Applications*. 2017.
- [40] P. F. Li, Y. Xu, and X.-H. Cheng, “Chemisorption of Thermal Reduced Graphene Oxide Nano-Layer Film on TNTZ Surface and Its Tribological Behavior,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 232, pp. 331–339, Oct. 2013.
- [41] S. H. Lee *et al.*, “Polymer Brushes via Controlled, Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) from Graphene Oxide,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 31, no. 3, pp. 281–288, Feb. 2010.
- [42] M. Mrlík, M. Ilčíková, T. Plachý, V. Pavlínek, Z. Špitalský, and J. Mosnáček, “Graphene Oxide Reduction during Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization of Glycidyl Methacrylate: Controlling Electro-Responsive Properties,” *Chem. Eng. J.*, vol. 283, pp. 717–720, Jan. 2016.
- [43] N. Rajender and K. I. Suresh, “Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization (SI-ATRP) From Graphene Oxide: Effect of Functionalized Graphene Sheet (FGS) on the Synthesis and Material Properties of PMMA Nanocomposites,” *Macromol. Mater.*

- Eng.*, vol. 301, no. 1, pp. 81–92, Jan. 2016.
- [44] A. Kumar, B. Behera, G. D. Thakre, and S. S. Ray, “Covalently Grafted Graphene Oxide/Poly(Cn-acrylate) Nanocomposites by Surface-Initiated ATRP: An Efficient Antifriction, Antiwear, and Pour-Point-Depressant Lubricating Additive in Oil Media,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, no. 31, pp. 8491–8500, Aug. 2016.
  - [45] J. Ou *et al.*, “Tribology Study of Reduced Graphene Oxide Sheets on Silicon Substrate Synthesized via Covalent Assembly,” *Langmuir*, vol. 26, no. 20, pp. 15830–15836, Oct. 2010.
  - [46] D. Yang *et al.*, “Chemical Analysis of Graphene Oxide Films after Heat and Chemical Treatments by X-Ray Photoelectron and Micro-Raman Spectroscopy,” *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 1, pp. 145–152, Jan. 2009.
  - [47] S. Stankovich *et al.*, “Stable Aqueous Dispersions of Graphitic Nanoplatelets via The Reduction of Exfoliated Graphite Oxide in the Presence of Poly(Sodium 4-Styrenesulfonate),” *J. Mater. Chem.*, vol. 16, no. 2, pp. 155–158, Dec. 2006.
  - [48] P. Ramesh, S. Bhagyalakshmi, and S. Sampath, “Preparation and Physicochemical and Electrochemical Characterization of Exfoliated Graphite Oxide,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 274, no. 1, pp. 95–102, Jun. 2004.
  - [49] G. Zhang, S. Sun, D. Yang, J.-P. Dodelet, and E. Sacher, “The Surface Analytical Characterization of Carbon Fibers Functionalized By H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> Treatment,” *Carbon N. Y.*, vol. 46, no. 2, pp. 196–205, Feb. 2008.
  - [50] Y. Mansourpanah, H. Shahebrahimi, and E. Kolvari, “PEG-modified GO Nanosheets, a Desired Additive to Increase the Rejection and Antifouling Characteristics of Polyamide Thin Layer Membranes,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 104, pp. 530–540, Dec. 2015.

**TÜBİTAK**  
**PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

|   |  |
|---|--|
| Proje Yürütücüsü:                       | Yrd. Doç. Dr. ERHAN BAT  |
| Proje No:                               | 115M635  |
| Proje Başlığı:                          | Grafen Oksit Ve Polimer Esaslı Nanokompozit Membranların Nefes Figürü Yöntemi Ile Üretilmesi |
| Proje Türü:                             | 3501 - Kariyer   |
| Proje Süresi:                           | 24   |
| Araştırmacılar:                         | PINAR ZEYNEP ÇULFAZ EMECEN   |
| Danışmanlar:                            | HALİL KALIPÇILAR   |
| Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: | ORTA DOĞU TEKNİK Ü. MÜHENDİSLİK F. KİMYA MÜHENDİSLİĞİ B.                                     |
| Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:  | 15/10/2015 - 15/10/2017  |
| Onaylanan Bütçe:                        | 323313.0   |
| Harcanan Bütçe:                         | 293336.39  |

TÜBİTAK



|  |  |
|--|--|
| Öz:                                    | <p>Gözenekli polimerler son yıllarda gaz depolamadan katalize, ayırma süreçlerinden biyomalzemelere kadar uzanan çok çeşitli alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Bu alanlardan biri olan ayırma süreçlerine endüstriyel üretimde, doğanın korunmasında ve hatta böbrek rahatsızlıkları gibi bir takım sağlık sorunları ile başa çıkma gibi birçok alanda ihtiyaç duyulmaktadır. Ayırma süreçleri arasında membranla ayırma enerji verimliliği ve düşük maliyeti sayesinde gittikçe yaygınlaşan bir yöntemdir. Bu projede, en kullanışlı ve düşük maliyetli gözenekli polimer elde etme yöntemlerinden biri olan nefes figürü yöntemi kullanılarak grafen oksit ve polimer esaslı nanokompozit membranların üretimi amaçlanmıştır. Nefes figürü yönteminde gözenekli polimer elde etmek için organik bir çözücünde çözünmüş polimer çözeltisi (örneğin üzerine nemli hava gönderilerek) nemli ortamda tutulmaktadır. Çözeltideki organik çözücünün buharlaşması ile yüzey sıcaklığında bir düşme gerçekleşir. Bunun sonucunda da çözelti üzerine yollanan nemli hava içerisindeki su çözelti-hava arayüzünde yoğunlaşır ve yüzeyde dinamik bir şablon görevi gören damlacıklar oluşur. Bu yoğunlaşma sonucu oluşan damlacıklar uygun süreç değişkenleri seçilmesi durumunda düzenli bir dizilim göstermekte ve organik çözücü tamamen buharlaştıktan sonra bal peteği düzeninde, altıgen dizi şeklinde gözenek yapısına sahip gözenekli polimerler elde edilebilmektedir.</p> <p>Önerilen araştırmada nefes figürü tekniği kullanılarak gaz ayırmaya yönelik ve mikrofiltrasyona yönelik mikroelek yapısında polimer-grafen oksit esaslı iki farklı nanokompozit membran üretilmesi planlanmıştır. Membran üretiminde grafen oksit kullanılması i) membranın mukavemetinin artırılması, ii) su damlacıklarının stabilizasyonu ile gözenek boyutunun kontrolü ve iii) grafen oksitin yapısının değiştirilmesi ile seçiciliğin kontrolü gibi avantajları beraberinde getirmektedir. Nefes figürü tekniği ile grafen oksit-polimer nanokompozit membranların üretimi de literatüre özgün bir katkı olma özelliği taşımaktadır. Bu membranların üretiminde yüzey alanının en çoklaştırılması ve kabuk tabakanın mümkün olduğunca inceltilmesini sağlayan süreç değişkenleri incelenmiştir.</p> <p>Mikroelek yapısındaki membranlarda polietilen glikol aşılantı grafen oksitin yüzey aktif madde olarak kullanılması ve gözenek boyutunun tekil dağılımlı olması amaçlanmıştır. Bu sayede yüksek akı, düşük kirlenme özelliği gösteren membranlar üretilmesi hedeflenmiştir. Polietilen glikol moleküllerinin hidrofilik özelliklerinden dolayı gözenek çeperinde toplanması beklendiğinden elde edilecek mikroeleklerin kirlenme direncinin yüksek olacağı öngörülmüştür. Ayrıca mikroelek yapısında bulunacak grafen oksit sayesinde mekanik özelliklerin de olumlu yönde gelişmesi planlanmıştır. Yukarıda bahsedilen avantajlarına rağmen, nefes figürü yöntemi ile mikroelek üretiminde polimer aşılantı grafen oksit henüz kullanılmamıştır. Grafen oksit içeren nanokompozit yapıları polimer mikroeleklerin track etched? ve silikon esaslı mikroeleklerle göre üstün özellikleri ve düşük maliyeti olması beklenmektedir. Elde edilen mikroeleklerin mikrofiltrasyona uygunluğu model sistemlerle değerlendirilmiştir.</p> <p>Her iki uygulamaya yönelik membranların üretiminde bağıl nem oranı, hava akış hızı, polimer/grafen oksit derişimi, substrat türü gibi değişkenlerin elde edilen yapılara etkisi incelenmiştir. Bu projede geliştirilen süreçlerin hem gaz ayırma hem de mikrofiltrasyon alanlarında önemli ilerlemeler sağlamıştır ve elde edilen sonuçların yakın gelecekte ürüne yönelik çalışmalara öncül nitelikte olacağı öngörülmektedir.</p> |
| Anahtar Kelimeler:                     | Grafen oksit, polimerik membran, nanokompozit, nefes figürü  |
| Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?: | Hayır  |
| Projeden Yapılan Yayınlar:             | <p>1- Grafen Oksit Ve Polimer Esaslı Gözenekli Filmlerin Nefes Figürü Yöntemi İle Üretimi (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>2- Nefes Figürü Yöntemiyle Polimer Aşılantı Grafen Oksit İçeren Gözenekli Polimer Filmlerin Üretimi (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>3- Polimer Aşılantı Grafen Oksitin Yüzey Aktif Madde Özelliklerinin Nefes Figürü Yöntemi İle İncelenmesi (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>4- Grafen Oksit ve Polimer Esaslı Membranların Üretimi (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>5- Graphene Oxide-Polymer Based Membranes (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>6- Fabrication of Poly(PEGMA) Grafted Graphene Oxide and Polysulfone Based Porous Films via BreathFigure Method (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>7- Nefes Figürü Yöntemi ile p(PEGMA) aşılantı Grafen Oksit içeren Polisülfon Nanokompozit Mikroelek Eldesi ve Karakterizasyonu (Bildiri - Ulusal Bildiri - Sözlü Sunum),</p> <p>8- Yüzeyden Polimerizasyon Yöntemi ile Polietilen Glikol Metil Eter Metakrilat Aşılantı Grafen Oksitin Eldesi (Bildiri - Ulusal Bildiri - Sözlü Sunum),</p>  |